ELEKTRISCHE QUADRUPOLWECHSELWIRKUNG IN DEN FERRO- UND ANTIFERROELEKTRISCHEN PHASEN DER BLEIPEROWSKITE $PbHfO_3$ UND $PbZrO_3$

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der Freien Universität Berlin
Fachbereich Physik

vorgelegt von
Hildebrand Graf von Einsiedel
August 1974

ELEKTRISCHE QUADRUPOLWECHSELWIRKUNG IN DEN FERRO- UND ANTIFERROELEKTRISCHEN PHASEN DER BLEIPEROWSKITE $PbHfO_3$ UND $PbZrO_3$

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der Freien Universität Berlin
Fachbereich Physik

vorgelegt von
Hildebrand Graf von Einsiedel
August 1974

Referenten:

Prof. Matthias
Prof. Recknagel

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Tag der mündlichen Prüfung: 9. 10. 1974

Druck: Der Präsident der Freien Universität Berlin – Zentrale Universitätsdruckerei V aA 4, 1 Berlin 41

ZUSAMMENFASSUNG

Um Informationen über Strukturveränderungen in Ferroelektrika zu erhalten, wurden im Rahmen dieser Arbeit die Änderungen der Gitterfeldgradienten (EFG) an den Kernorten dieser Stoffe untersucht. Dabei diente die γ-γ-Winkelkorrelation als Meßmethode für die statische elektrische Quadrupolwechselwirkung. Letztere wurde in den Perowskiten $PbHfO_3$, $PbZrO_3$ in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt.
Es wurden die Werte des EFG und die Zahl der Gitterplätze in den verschiedenen ferroelektrischen Phasen festgestellt. Daraus bestimmt man Phasenübergangstemperaturen und gewinnt Aussagen über thermische Hysterese. Man erhält:

$PbHfO_3$

1) Im antiferroelektrischen AFE I Bereich: ein Hafniumgitterplatz
   im antiferroelektrischen AFE II Bereich: zwei Hafniumgitterplätze gleicher Häufigkeit
2) T(AFE I - AFE II) = $(156.5 \pm 0.5)^{\circ}C$
   T(AFE II - PE) = $(204.0 \pm 0.5)\ ^{\circ}C$
3) Temperaturhysterese am Curiepunkt 1 $^{\circ}C$.

$PbZrO_3$

1) Temperaturhysterese von 40 $^{\circ}C$ am (AFE - FE) Übergang
2) Temperaturhysterese von 2 $^{\circ}C$ am (FE - PE) Übergang

Für $PbZrO_3$ wurden die EFG an den Kernorten sämtlicher Ionen der Superstrukturzelle bei Zimmertemperatur an Hand von zwei Ladungsmodellen berechnet. Der Vergleich mit dem experimentell bestimmten Zirkongradienten ergab qualitative Übereinstimmung für $|V_{zz}|$ aber im Gegensatz zu früheren Rechnungen[9] keine Übereinstimmung in der Symmetrie.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546513_0103

I N H A L T S V E R Z E I C H N I S

EINLEITUNG 3

FERROELEKTRIKA 5

Definition und Untersuchungsmethoden 5
Perowskite 6
$PbZrO_3$ 11
Struktur bei Zimmertemperatur 11
Die ferroelektrische Phase 13
$PbHfO_3$ 15
Das Modell der effektiven Punktladung 16

ELEKTRISCHER FELDGRADIENT 19
Elektrischer Feldgradient am Kernort 19
EFG-Kalkulation in $PbZrO_3$ 20

WINKELKORRELATIONSTHEORIE 23
Problemstellung 23
$W(\theta,t)$ für statische Wechselwirkung, polykristalline Probe 24
Hamiltonoperator der Quadrupolwechselwirkung 27
Fitfunktion für die Meßdaten 30

EXPERIMENTELLER AUFBAU 32
Prinzipielle Meßanordnung 32
Probenherstellung 33
Bestimmung der γ-γ-Winkelkorrelation 34
Prinzip der Slow-Fast-Technik 34
Experimentelle Durchführung 35
Temperaturmessung 38
Aufbau des Ofens 38
Prinzip der Regelung 40

Äußerer Regelkreis 42
Innerer Regelkreis 43

ERGEBNISSE 45
Auswertungsverfahren 45
$PbHfO_3$ 48
Feldgradienten als Funktion der Temperatur 48
AFE I - AFE II Übergang 51
AFE II - FE Übergang 52
$PbZrO_3$ 54
Feldgradient als Funktion der Temperatur 54
Gewichte des Feldgradienten 56

ZUSAMMENFASSUNG UND DISKUSSION 58
$PbZrO_3$ 58
Kalkulationen von Gradienten bei Zimmertemperatur 58
Vergleich der Bleiperowskite von Ti, Zr, Hf 61
Temperaturhysterese am AFE-FE Übergang und am Curiepunkt 62
$PbHfO_3$ 64
Zwei Gitterplätze in der AFEII Phase, Verhalten am Curiepunkt 64

LITERATURVERZEICHNIS 66

EINLEITUNG

In den letzten Jahren wurden in zumehmendem Maße ferroelektrische Stoffe mit mikroskopischen Methoden, wie NQR und Mößbaereffekt untersucht[21]. Dabei wird die Quadrupolaufspaltung, die durch das ferroelektrische Gitter an Kernniveaus verursacht wird, gemessen.

In bestimmten Fällen sind diese Methoden nicht anwendbar, sei es, daß für eine Verbindung kein geeignetes Isotop zu finden ist, sei es, daß im interessierenden Temperaturbereich der f-Faktor zu klein ist. Hier bietet sich in der γ-γ-Winkelkorrelation eine wertvolle Ergänzung an. Ebenso wie die oben erwähnten Methoden mißt sie die Wechselwirkung des Gitterfeldgradienten (EFG) mit dem Kernquadrupolmoment.
Wir stellten die Quadrupolwechselwirkung in Ferroelektrika durch die γ-γ-Korrelation fest, um bei bekanntem Quadrupolmoment und Sternheimerfaktor die Variation des Feldgradienten mit der Temperatur zu bestimmen. Dabei interessierten uns besonders die Phasenübergangsbereiche. An den Phasengrenzen ändert sich der EFG, der innerhalb einer Phase mit zunehmender Temperatur kontinuierlich abnimmt, in diskontinuierlichen Sprüngen.
Speziell wurden in dieser Arbeit die beiden Bleiperowskite $PbHfO_3$ und $PbZrO_3$ untersucht. $PbHfO_3$ durchläuft von Zimmertemperatur bis zum Curiepunkt bei 204 ^{o}C zwei antiferroelektrische (AFE) Phasen, während $PbZrO_3$ bis zum Curiepunkt eine AFE und eine ferroelektrische (FE) Phase durchläuft.

Um die γ-γ-Winkelkorrelation zu messen, wird Hf^{181} in $PbHfO_3$ bzw. $PbZrO_3$ an dem Hf, Zr Platz eingebaut. Hf^{181} zerfällt über das 480 keV Zwischenniveau von Ta^{181} ($t_{1/2}$=10.95 nsec, $I=5/2^{+}$). An diesem Niveau mißt man mit der zeitlich differentiellen Winkelkorrelation die Quadrupolwechselwirkungsfrequenz ω_q und den Asymmetrieparameter η und bestimmt damit den EFG am Ort des Zirkons, bzw. Hafniums.

Für $PbHfO_3$ wurde die Winkelkorrelation von 150 °C bis 205 °C ausgemessen, ein Bereich, in dem beide Phasenübergänge (T=156.5 °C und T=204°C) enthalten sind. Die AFE II Phase von 156.5 °C bis zum Curiepunkt war deswegen interessant, weil in diesem Bereich von Forker et al. [9] eine nicht deutbare Dämpfung des Feldgradienten von 40 % gefunden wurde.

Bei $PbZrO_3$ interessierte der Bereich zwischen 180 °C und 232 °C unterhalb des Übergangs zur paraelektrischen Phase bei 232 °C. In diesem Bereich wurde von Scott kürzlich mit dielektrischen Hysteresemessungen eine ferroelektrische Phase gefunden.

Im folgenden werden die theoretischen Grundlagen dargestellt und die experimentelle Anordnung beschrieben. Für die genannten Temperaturbereiche werden die gemessenen ω_q, η ausgegeben und die daraus ableitbaren Größen $|V_{zz}|$, Phasengrenzen und Ausdehnung des Übergangsgebietes, thermische Hysterese, Zahl der Gitterplätze diskutiert. Für Zimmertemperatur erfolgt ein Vergleich des Feldgradienten, die für $PbZrO_3$ aus dem Ionen- bzw. effektiven Ladungsmodell berechnet wurden mit dem experimentellen Ergebnis.

FERROELEKTRIKA

Definition und Untersuchungsmethoden

Ein Wassermolekül hat ohne äußeres elektrisches Feld ein Dipolmoment ($1.9 \cdot 10^{-18}$esu cm). Der Grund liegt darin, daß die Ladungsschwerpunkte seiner positiven und negativen Ionen nicht zusammenfallen. Analog dazu können sich die Ionen in Festkörpern in bestimmten Temperaturbereichen so anordnen, daß das Dipolmoment ihrer Einheitszelle auch ohne äußeres Feld verschieden von Null ist. Stehen diese Dipole geordnet zueinander, kann sich das makroskopisch in einer spontanen Polarisation äußern. Stehen die Dipole in einer Domäne alle parallel, sagt man, der Stoff sei in einer ferroelektrischen Phase, und man erhält nach Ausrichtung der Domänen eine makroskopisch meßbare Polarisation. Bei Antiparallelstellung der Dipole, wie sie von den antiferroelektrischen Stoffen gezeigt wird, tritt keine Polarisation mit äußerem Moment auf. Stoffe, deren Dipolmoment gleich Null ist, sind in der paraelektrischen Phase. Da die Anordnung der Ionen im Festkörper temperaturabhängig ist, hat man bestimmte Strukturen nur in bestimmten Temperaturbereichen. So kann derselbe Stoff in einem Bereich ferroelektrisch, in einem anderen dagegen antiferroelektrisch sein. Bei genügend hoher Temperatur, dem Curiepunkt, werden alle Ferroelektrika paraelektrisch. Bei der Untersuchung der Ferroelektrika interessiert einmal, in welchen Temperaturbereichen welche Phasen angenommen werden. Die Phasenübergänge, die die Umwandlung von einer Phase in die andere markieren, sind u.a. von Anomalien der Dielektrizitätskonstanten begleitet, d.h. man kann damit die Temperaturbereiche der Phasen ausmessen.

Zum anderen interessiert die interne Struktur jeder speziellen Phase, d.h. es kommen u.a. Neutronen- und Röntgenmessungen zur Anwendung, um die Punktgruppe der Elementarzelle und die Lagen der Ionen innerhalb der Elementarzelle zu bestimmen.

Weitere Informationen über die interne Struktur erhält man aus den elektrischen Feldgradienten, die die Ionen in ferroelektrischen Stoffen an den Kernorten ihrer Nachbarn ausüben. In unseren Messungen wurden diese Feldgradienten als Funktion der Temperatur in den Perowskiten $PbZrO_3$ und $PbHfO_3$ bestimmt und zwar mit Hilfe der zeitdifferentiellen γ-γ-Winkelkorrelation. Andere mikroskopische Methoden zur Bestimmung der Felder sind z.B. die Kernquadrupolresonanz und der Mössbauereffekt.

Im folgenden werden wir unter den Ferroelektrika speziell die Perowskite beschreiben und die schon gemessenen Eigenschaften von $PbZrO_3$ und $PbHfO_3$ angeben. Abschließend werden wir das Modell der effektiven Punktladung vorstellen, das zur Berechnung von elektrischen Feldgradienten bei Kenntnis der Ionenlagen in der Elementarzelle herangezogen werden kann.

Perowskite

Die Perowskite haben die Struktur ABO_3. Der am meisten untersuchte Vertreter dieser Kristallklasse ist $BaTiO_3$. In der paraelektrischen Phase sind die Perowskite kubisch mit den A-Ionen an den Ecken des Kubus und dem B-Ion im Raumzentrum. Die Sauerstoffionen sitzen in der Mitte der 6 Kubusflächen und bilden einen Oktaeder, der das B-Ion umgibt (siehe Bild F1).[10]

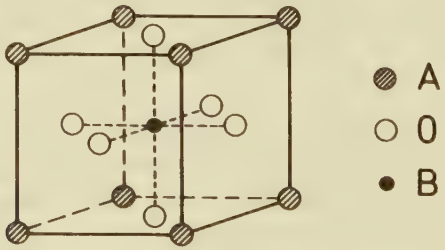


Bild F1: ABO_3 Perowskit

Beim Abkühlen unter den Curiepunkt verschieben sich z.B. bei $BaTiO_3$ die positiven Ti und Ba Ionen gegen die negativen Sauerstoffionen bzgl. der c-Richtung und erzeugen so zum einen ein Dipolmoment, zum anderen eine tetragonale Struktur der Gitterzelle. Man erhält für diese Phase eine spontane Polarisierung von 26 C/cm^2, was einem Dipolmoment von $5 \cdot 10^{-18}$ esu cm und damit einer Verschiebung der Ladungsschwerpunkte von ≈ 0.1 Å entspricht, wie es durch die Röntgenmessungen bestätigt wird. Beim weiteren Abkühlen von $BaTiO_3$ wandelt sich dieser Kristall in eine monokline, dann rhombische Phase um. Typisch für alle Perowskite ist diese Verzerrung des kubischen Gitters in den verschiedenen Phasen unterhalb des Curiepunktes, das sich oft in einer Verdrehung und Verdrillung der Sauerstofftetraeder äußert. Das kann sich wie beim $PbZrO_3$ darin äußern, daß eine Superstrukturzelle, die acht Elementareinheiten enthält, zur Beschreibung herangezogen werden muß (Bild F2).

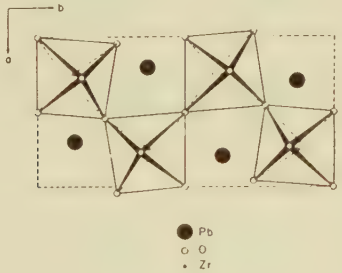


Bild F2: $PbZrO_3$, Superstrukturzelle aus (001) Richtung

Die bisher bekannten Übergänge zwischen den verschiedenen Phasen der Perowskite sind alle 1. Ordnung. Man erhält die spontane Polarisation im Phasenübergangsbereich aus dem Landauschen Ansatz für die freie Energie[2]

$$F(P,T,E) = -EP + g_0 + \frac{1}{2} g_2 P^2 + \frac{1}{4} g_4 P^4 + \frac{1}{6} g_6 P^6$$

wo $g_1(T)$ die Kenngrößen des speziellen Kristalls als Funktion der Temperatur beschreiben. In der Nähe eines Phasenübergangs bei $T=T_C$ läßt sich der Gitterparameter g_2 durch eine Temperatur $T_o \leq T_C$ und $\gamma > 0$ ausdrücken

$$g_2(T) = \gamma(T - T_o)$$

Weil es sich um Phasenübergänge 1. Ordnung handelt ($g_4<0, g_6>0$), erhält man nach Minimierung der freien Energie für die spontane Polarisation (E=0)

$$0 = \gamma(T-T_o)P_s - |g_4| P_s^3 + g_6 P_s^5$$

Damit gilt entweder $P_S=0$ oder

$$0 = \gamma(T-T_o) - |g_4| P_s^2 + g_6 P_s^6$$

Den Verlauf der Landau Energie und die Werte der Spontanpolarisation kann man qualitativ aus Bild F3 entnehmen.[3]

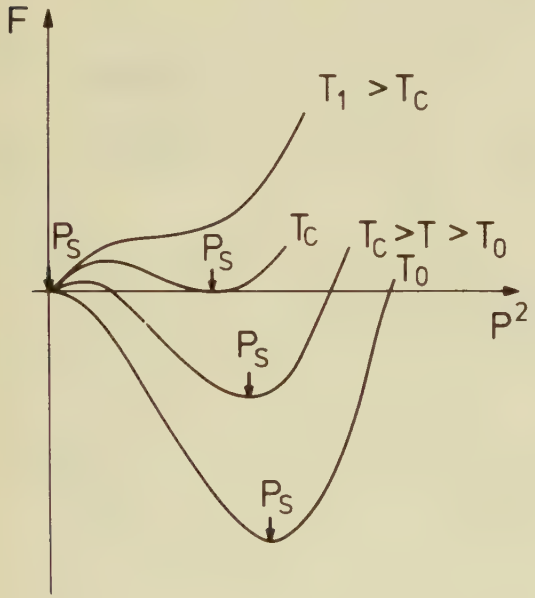


Bild F3: $F(T) = \frac{1}{2}\gamma(T-T_0)P^2 - \frac{1}{4}|g_4|P^4 + \frac{1}{6}g_6P^6$

Aus der relativen Lage der Minima der Landau Energie liest man ab, welche Phase stabil bzw. metastabil ist. Dabei charakterisiert $|P_S|>0$ die ferroelektrische, $P_S=0$ die paraelektrische Phase.

Man erhält

$T > T_1$ $P_s = 0$ stabil

$T_1 > T > T_c$ $P_s = 0$ stabil, $|P_s| > 0$ metastabil

$T_c > T > T_o$ $|P_s| > 0$ stabil, $P_s = 0$ metastabil

$T_o > T$ $|P_s| > 0$ stabil

Damit erhält man beim Abkühlen am Curiepunkt den für Phasenübergänge 1. Ordnung charakteristischen Sprung der spontanen Polarisation von 0 auf einen endlichen Wert. Das gilt für die stabilen Zustände. Daneben sind aber metastabile Mischungen der beiden Phasen möglich. D.h., analog zum Unterkühlen von Wasser, ist es möglich bei vorsichtigem Abkühlen auch unterhalb T_C die paraelektrische Phase aufrechtzuerhalten. Das liegt daran, daß bei Phasenübergängen 1. Ordnung eine Aktivierungsenergie zur Umwandlung der einen Phase in die andere benötigt wird. Unterhalb T_0 ist nur die ferroelektrische, oberhalb T_1 nur die paraelektrische Phase möglich. D.h. T_1 bis T_0 gibt den Bereich an, in dem thermische Hysterese möglich ist. Wir erwähnen, daß für einen Phasenübergang 2. Ordnung $T_1=T_C=T_0$ gilt, d.h. eine thermische Hysterese ist nicht möglich, und es wird keine Energie zur Phasenumwandlung benötigt.

$PbZrO_3$

Struktur bei Zimmertemperatur

$PbZrO_3$ hat oberhalb seiner Curietemperatur von 233°C die normale Perowskitstruktur. Beim Abkühlen geht es über eine ferroelektrische Phase (Bereich etwa 20-30°C, s.u.) in die antiferroelektrische Phase bei Zimmertemperatur über. Die Struktur dieser AFE-Phase wurde von Jona et al.[10] mit Neutronen- und Röntgenbeugung studiert. Neben den Röntgenreflexen, die der tetragonalen Perowskitstruktur entsprechen, traten Superstrukturlinien auf. Durch Kombination mit Neutronendaten an Einkristallen stellt man fest, daß die Einheitszelle durch eine orthorhombische Superstrukturzelle (Bild F2), die acht Elementareinheiten umfaßt, ersetzt werden muß. Dabei wird die tetragonale c-Achse zur neuen orthorhombischen c-Achse, die an deren orthorhombischen Achsen entstehen aus den tetragonalen durch eine 45° Drehung um die c-Achse. Bild F4 zeigt die Projektion der orthorhombischen Zelle auf die a-b Ebene. Die tetragonale Elementarzelle mit den Kristallachsen a_T = 4.161 A, c_T = 4.110 A ist punktiert eingezeichnet. Die Längen der orthorhombischen Achsen ergaben sich zu $a = a_T\ 2$, $b = 2a$, $c = 2c_T$.

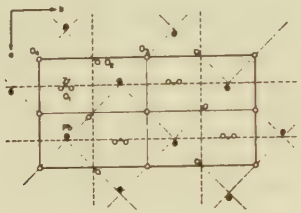


Bild F4: $PbZrO_3$, Projektion in c-Richtung

Von den gleichen Autoren wurden die genauen Lagen der Ionen in der orthorhombischen Zelle, d.h. ihre Atomkoordinaten, angegeben. Qualitativ kann man sagen, daß die Pb und Zr Ionen in der a-b Ebene und nur in dieser gegenüber dem tetragonalen Fall geshiftet sind. Das kann man gut am Bild F4 erkennen. Die Sauerstoffoktaeder sind in c-Richtung geshiftet und außerdem gekippt und verdrillt. Dies verdeutlichen Aufsichten auf die Zelle aus verschiedenen Kristallrichtungen in[10] . Aus der Kenntnis der Atomkoordination kann man nun die Spontanpolarisation berechnen und Aussagen über die ferroelektrische Natur machen. Es stellt sich heraus, daß $PbZrO_3$ bei Zimmertemperatur nur in der a-b Ebene antiferroelektrisch ist, und zwar auf Grund der Pb, Zr Shifts. In c-Richtung ist der Kristall polar mit einer berechneten Spontanpolarisation (Annahme völlig ionischer Kristall) von der Größenordnung 25 $\mu C/cm^2$. D.h. er sollte eine ferroelektrische Hysterese in c-Richtung zeigen. Experimentelle Versuche zum Nachweis einer dielektrischen Hysterese mit einem Koerzitivfeld bis zu 30 kV scheiterten. Erst bei Temperaturen in der Nähe des Curiepunktes wird eine dielektrische Hysterese (s.u.) nachweisbar. Jona et al[10] suchen den Grund darin, daß zuviel Energie benötigt wird, um die stark verkantete Struktur umzuklappen, d.h. die Richtung der Spontanpolarisation umzukehren. In der Nähe des Curiepunktes lagert sich die Struktur um, und es genügt bereits ein Koerzitivfeld von 1 kV, um eine Hysterese zu zeigen, wie im folgenden Abschnitt dargelegt wird.

Die ferroelektrische Phase

Scott und Burns[4] erhielten durch optische und dielektrische Hysteresemessungen an $PbZrO_3$ Einkristallen Informationen über den Einsatzpunkt und Bereich der ferroelektrischen Phase dicht unterhalb des Curiepunktes. Sie stellten die Übergangstemperatur T' von der antiferroelektrischen in die ferroelektrische Phase (AFE-FE) und den Curiepunkt T_c, d.h. den Übergang zur paraelektrischen Phase (FE-PE) fest. Den (AFE-FE) Punkt markiert das Auftreten einer dielektrischen Hystereseschleife. Die Messungen wurden mit 200 Hz und einem Koerizitivfeld von $1kV/cm^2$ durchgeführt. Die gemessene Spontanpolarisation steigt vom (AFE-FE) Punkt im FE-Bereich auf einen maximalen Wert ($\approx 20\mu C/cm^2$) an, um zum Curiepunkt wieder auf Null zurückzugehen.

Die Analyse der Daten ergab, daß die Übergangstemperaturen T',T_c und damit der Bereich $\Delta FE = T_c - T'$,in dem die FE-Phase existiert, von der Zusammensetzung der Schmelze und den Wachstumsbedingungen des speziellen Einkristalls abhängen. Außerdem liegen die Übergangspunkte beim Aufheizen höher als beim Abkühlen, d.h. man hat Temperaturhysterese. Die Ergebnisse sind in Tabelle F1 zusammengefaßt. Dabei ist $P_s(max)$ der maximale Wert der spontanen Polarisation, der in der FE-Phase in (111) Richtung angenommen wird. Interessant ist, daß $P_s(max)$ mit ΔFE korreliert, d.h. ist in einem Einkristall die ferroelektrische Phase über einen kleineren Temperaturbereich stabil, so ist auch seine maximale Spontanpolarisation kleiner.

Scott und Burns[4] beobachteten, daß bei den Kristallen, die bei höheren Temperaturen wuchsen und weniger Blei enthielten, die ferroelektrische Phase stabiler war, d.h. sie zeigten größere ΔFE Werte. In einem quantitativen Test änderten sie die Zusammensetzung der Einkristallschmelze, d.h. sie variierten im System $x(ZrO_2)(1-x)PbO$ den x-Wert zwischen 0.49 und 0.51. x=0.5 ent-

	Temperaturbereich °C	
	Heizen	Kühlen
T' (AFE-FE)	212-228	225-205
T_c(FE-PE)	232-236	235-230
P_s(max)	14-24 $\mu C/cm^2$	

Tabelle F1: FE-Bereiche von $PbZrO_3$ Einkristallen

spricht genau der stöchiometrischen Verbindung $PbZrO_3$. Dabei erhielten sie zu verschiedenen x-Werten verschieden große ΔFE Bereiche:

für $x \leq 0.5000$	$\Delta FE = 5^o \pm 2^oC$	beim Aufheizen
	$\Delta FE = 12^o \pm 2^oC$	beim Abkühlen
für $x \geq 0.5025$	$\Delta FE = 15^o \pm 2^oC$	beim Aufheizen
	$\Delta FE = 22^o \pm 2^oC$	beim Abkühlen

Zum einen spiegeln diese Werte die Temperaturhysterese, zum anderen besagen sie, daß geringe Änderungen des Bleigehaltes in der Verbindung den Temperaturbereich, in dem die ferroelektrische Phase stabil ist, verändern. Im polykristallinen Fall sollte der Bleigehalt statistisch um x=0.5 verteilt sein, d.h. es sollten statistisch verteilt Einkristalle mit großen und kleinen ΔFE-Werten vorkommen.

Aufschluß über die Struktur der ferroelektrischen Phase erhielten die gleichen Autoren durch polarisiertes Licht. Eine polierte dünne $PbZrO_3$ Platte wurde zwischen gekreuzte Polarisatoren gestellt und mit einem Mikroskop bei verschiedenen Temperaturen beobachtet. Beim Übergang vom paraelektrischen zum ferroelektrischen Zustand wechselt der Kristall vom optisch isotropen zum doppelbrechenden Zustand, in dem man mit dem Mikroskop die Domänenwände beobachten kann. Aus der optischen Struktur des Mikroskopbildes, d.h. aus der relativen Lage der Domänenwände zueinander, konnte man schließen, daß die Struktur des ferroelektri-

schen $PbZrO_3$ rhomboedrisch ist. Es existieren keine genauen Röntgenmessungen in diesem Bereich, die Atomkoordinaten sind nicht bekannt.

$PbHfO_3$

Im Gegensatz zu $PbZrO_3$, das zu den am meisten untersuchten Antiferroelektrika zählt, existieren relativ wenige Messungen am $PbHfO_3$. Z.B. ist bisher kein $PbHfO_3$ Einkristall gezüchtet worden. Damit sind die zu $PbZrO_3$ analogen kombinierten Neutronen- und Röntgenmessungen nicht möglich, und man kennt nicht die Atomkoordinaten oder die genaue Superstruktur. Man weiß nur, daß die beiden antiferroelektrischen Phasen in 1. Näherung tetragonal sind und Superstrukturröntgenlinien aufweisen. In beiden Phasen treten diese Linien an verschiedenen Stellen auf, d.h. die Gitterstruktur ändert sich beim Übergang von der AFE I in die AFE II Phase.

Der Bereich der AFE I Phase reicht nach Shirane[5] von Zimmertemperatur bis 163°C, der AFE II Bereich von 163°C bis zum Curiepunkt von 215°C. Ein Diagramm der Röntgendaten dieser Autoren zeigt deutlich Diskontinuitäten an diesen Übergangspunkten. Genauso erhält man Anomalien der Dielektrizitätskonstanten. Oberhalb der Curietemperatur hat $PbHfO_3$ die normale kubische Perowskitstruktur. Wir erwähnen, daß unsere aus den Winkelkorrelationsmessungen ableitbaren Phasenübergangstemperaturen von den oben erwähnten abweichen: T(AFE I - AFE II) = 156,5°C, T(AFEII-PE) = 204°C. Die gleichen Übergangstemperaturen erhielten wir auch bei Messungen mit einem Differentialthermoanalysegerät an $PbHfO_3$. Wir erwähnen weiterhin, daß in den Winkelkorrelationsmessungen von Forker et al.[9] an $PbHfO_3$ von Zimmertemperatur bis zu Stickstoff-

temperatur keine Diskontinuität im Feldgradienten sichtbar wurde. D.h. wahrscheinlich bleibt die AFE I Phase mindestens bis zu dieser Temperatur erhalten.

Das Modell der effektiven Punktladung

Verschiedene Autoren[6,7,25] nehmen an, daß die Ferroelektrika ionische Verbindungen mit teilweise kovalentem Anteil sind. Wir interessieren uns für die Verteilung der Elektronen entsprechend diesen Bindungsarten, weil sich aus den Ladungsverteilungen Feldgradienten am Kernort berechnen lassen.

Eine Methode, die im Abschnitt über Feldgradienten beschrieben wird, benutzt die Entwicklung der Elektronenverteilung nach Multipolen, die dann experimentell bestimmt werden. Einen anderen Weg wählt Granowskii[8]. Er beschreibt die nicht isotrope Verteilung der Elektronen, die aus der kovalenten Bindung resultiert, indem er die Punktladungen der Ionen durch effektive Ladungen ersetzt. Diese effektiven Ladungen berücksichtigen, daß bei kovalenten Bindungen im Gegensatz zu reinen Ionenbindungen die Elektronen eines Ions zu mehreren Ionen gehören.

Granowskii hat für einige Perowskite die Berechnung der effektiven Ladungen durchgeführt, die wir kurz andeuten. Aus Bild F 5 ersieht man die nächsten Nachbarn eines Sauerstoffions im ABO_3 Gitter. Granowskii errechnet nun aus bestimmten Annahmen, wie sich die Elektronen des Sauerstoffs und seiner Nachbarn gegenseitig beeinflussen und verteilen. Dabei benutzt er die Elektronegativitäten[24] der Einzelionen, d.h. ihre Bereitschaft, Elektronen an sich zu ziehen. Kennt man die unterschiedlichen Elektronegativitäten zweier genügend nahe benachbarten Ionen, so kennt man den Anteil, mit dem ein Ion die Elektronen des anderen an sich reißt, d.h. man hat eine

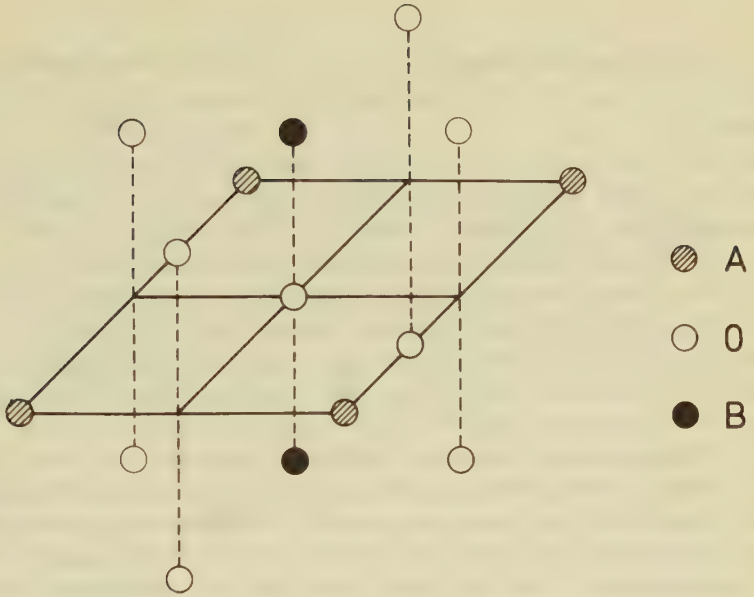


Bild F5: $PbZrO_3$, nächste Nachbarn des O-Ions

Abschätzung für die kovalente Bindung.

Die Annahmen, die in eine explizite Berechnung, die auch für $PbZrO_3$ durchgeführt wurde, eingehen, sind nun:

1) Der Perowskitist kubisch, d.h. die Abstände der Pb,Zr,O Ionen zum zentralen Sauerstoffion sind für jede Ionenart gleich groß. Man erhält vier O-A-Bindungen , zwei O-B-Bindungen und acht O-O-Bindungen (siehe Bild F 5), d.h. man kennt die Koordinationszahlen.
2) Man kennt die experimentell meßbaren Elektronegativitäten.

Dann erhält man für $PbZrO_3$ statt der reinen Ionenladungen Pb=+2, Zr=+4, O=-2 die effektiven Punktladungen: Pb=+1,16, Zr=+2,18, O=-1,11.
D.h. bei den kovalenten Bindungen werden gewissermaßen Elektronen von den Sauerstoffionen zu den Blei- bzw. Zirkonionen herübergezogen. Die Grenzen dieses Modells werden sichtbar, wenn man berücksichtigt, daß im eigentlich interessanten Gebiet der ferroelektrischen Phase das Gitter nicht mehr kubisch ist. D.h. die Koordinationszahlen ändern sich, die Abstände zu den Ionen gleicher Ionenart sind untereinander verschieden. Außerdem treten bei nicht isotroper Umgebung Felder auf, die die Elektronenverteilung beeinflussen. Als Ergebnis ändern sich alle effektiven Ladungen, außerdem müßte man zu ihrer Berechnung neue kompliziertere Annahmen machen, z.B. welche Ionen noch als nächste Nachbarn angesehen werden. Trotzdem bilden die kubischen effektiven Ladungen gute qualitative Abschätzungen für den ferroelektrischen Fall. Sinnvoll wäre es, die effektiven Ladungen experimentell, z.B. durch ihre Auswirkungen an den Kernorten der anderen Ionen zu bestimmen. Für den Feldgradienten an den Kernorten wird das diskutiert werden.

ELEKTRISCHER FELDGRADIENT

Elektrischer Feldgradient am Kernort

Der Feldgradient EFG am Kernort des Ta^{181} in Hafnat bzw. Zirkonat bestimmt sich aus der Gitterumgebung des Ta^{181} Ions und der Elektronenverteilung im Ion selbst, deren Symmetrie durch den Gitterfeldgradienten beeinflußt wird. Dieser Symmetriestörung trägt man nach einem Ansatz von Sternheimer [1] mit dem Faktor $(1-\gamma_\infty)$ Rechnung, der für jedes Ion aus den Hartree-Fock Wellenfunktionen ausgerechnet wurde. D.h. wenn V_{zz} der effektive am Kernort wirkende Feldgradient ist, dann ist

$$V_{zz} = (1-\gamma_\infty)\, V_{zz}^{lat}$$

wo V_{zz}^{lat} der Feldgradient ist, der sich aus der Gitterumgebung herleitet. Man erhält für Ta^{5+} [19]

$$(1-\gamma_\infty) = 62{,}2$$

Den Gitterfeldgradienten könnte man mit Gittersummen exakt kalkulieren, wenn die Elektronenverteilung der Einzelionen eines speziellen Gitters bekannt wäre. In der Praxis nähert man die Elektronenverteilung durch Momente an, die man experimentell ermittelt. Beschreibt man z.B. die Ladungsverteilung eines Ions durch seine Gesamtladung und sein Dipolmoment, erhält man [17] für sein Potential und seinen Feldgradienten im Abstand $\vec{R}$

$$V = \frac{q}{|\vec{R}|} + \sum_\alpha P_\alpha X_\alpha(\vec{R})$$

$$V_{ij} = q\, X_{ij}(\vec{R}) + \sum_\alpha P_\alpha X_{\alpha ij}(\vec{R})$$

wobei mit $\alpha,\beta,i,j = 1,2,3$

$$X_\alpha(\vec{R}) = \left[\frac{\partial}{\partial x_\alpha}\left(\frac{1}{r}\right)\right]_{\vec{R}}$$

$$X_{\alpha\beta}(\vec{R}) = \left[\frac{\partial^2}{\partial x_\alpha \partial x_\beta}\left(\frac{1}{r}\right)\right]_{\vec{R}}$$

$$X_{\alpha\beta i}(\vec{R}) = \left[\frac{\partial^3}{\partial x_\alpha \partial x_\beta \partial x_i}\left(\frac{1}{r}\right)\right]_{\vec{R}}$$

$$q = \int \varrho(\vec{r}\,')\, d\vec{r}\,' \quad \text{Gesamtladung}$$

$$P_\alpha = \int \varrho(\vec{r}\,')\, X'_\alpha\, d\vec{r}\,' \quad \alpha\text{-Komponente des Dipolmoments}$$

Nimmt man nur die Gesamtladung, so erhält man explizit

$$(G1) \quad V_{ij} = \frac{q}{R^5}\left\{3 X_i X_j - \delta_{ij} R^2\right\}$$

Kennt man nun die Orte der Ionen eines Gitters, kann man also bei Kenntnis der Momente durch Summierung über alle Ionen den Gesamtwert des Feldgradienten an jedem beliebigen Ort bestimmen. Nimmt man nur die Gesamtladung, so spricht man vom Punktladungsmodell.

EFG-Kalkulation in $PbZrO_3$

Für $PbZrO_3$ sind die Ionenlagen bei Zimmertemperatur aus Röntgen- und Neutronenmessungen bekannt[10] . In Tabelle 1 kennzeichnen wir die Orte der Ionen mit Hilfe der Wyckoffbezeichnungen[14] . Dabei sind die Koordinaten in Einheiten der Gitterparameter a = 5.883 Å, b = 11.769 Å, c = 8.220 Å angegeben.

	a	b	c	Wyckoffbez.
PbA	0.706	0.127	0	4c
PbB	0.706	0.127	0.500	4c
ZRA	0.243	0.124	0.250	4c
ZRB	0.243	0.124	0.750	4c
O1A	0.270	0.150	0.980	4c
O1B	0.270	0.100	0.480	4c
O2A	0.040	0.270	0.300	4c
O2B	0.040	0.270	0.750	4c
O3A	0	0.500	0.250	2b
O3B	0	0.500	0.800	2b
O4A	0	0	0.250	2a
O4B	0	0	0.800	2a

Tabelle G1: $PbZrO_3$ Ionenkoordinaten

Die Wyckoffbezeichnungen geben an, wie man die Koordinaten der äquivalenten Ionen findet, d.h. bei der Angabe der Koordinaten von PbA und 4c kennt man die Lagen aller 4 PbA Ionen. Insgesamt erhält man für alle 8 Pb, 8Zr, 24 O Ionen der Superstrukturzelle die Koordinaten.

Mit den obigen Angaben weiß man nun für ein beliebiges Zirkonion den Abstand $\vec{R}$ von allen anderen Ionen. Analoges gilt für die Pb,O Ionen. Um nun den Gradienten nach dem Punktladungsmodell zu berechnen, setzen wir je nach Modell die verschiedenen Ionenladungen ein: im Ionenmodell Pb=2.0, Zr=4.0, O=-2.0, im Granowskiimodell Pb=1.16, Zr=2.18, O=-1.11. Damit sind nach (G1) die Beiträge der Einzelionen zum Feldgradienten an den Kernorten, z.B. dem des Zirkons berechenbar. Aus der Aufsummierung über die Einzelbeiträge erhält man die Gesamtwerte des symmetrischen Feldgradiententensors V_{ij}. Unsere Gittersumme

erstreckt sich auf einen Kubus, der etwa $3 \cdot 10^4$ Superstrukturzellen enthält, damit ist die Kongruenz etwa 1%. Der erhaltene Tensor wird diagonalisiert,und man erhält die Eigenwerte V_{xx}, V_{yy}, V_{zz}, wo die Achsen so definiert werden, daß $|V_{zz}| > |V_{yy}| > |V_{xx}|$. Der Asymmetrieparameter ist durch

$$\eta = \frac{|V_{yy}| - |V_{xx}|}{|V_{zz}|}$$

definiert ($0 \leq \eta \leq 1$).
Als Beispiel erhalten wir im Ionenmodell für das ZRA Ion mit den Koordinaten (0.243, 0.124, 0.250):

$$V_{zz} = -9.10 \cdot 10^{17} \text{ V/cm}^2$$
$$V_{yy} = 6.90 \cdot 10^{17} \text{ V/cm}^2 \qquad \eta = 0.51$$
$$V_{xx} = 2.20 \cdot 10^{17} \text{ V/cm}^2$$

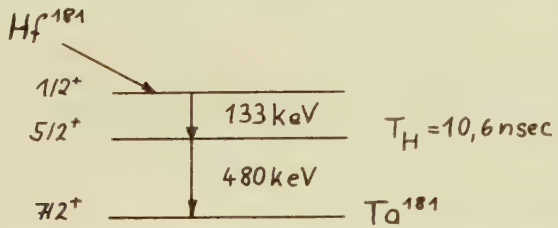
Die errechneten Werte für die verschiedenen Modelle werden bei der Diskussion angegeben und dem gemessenen EFG gegenübergestellt.

WINKELKORRELATIONSTHEORIE

Problemstellung

γ-Quanten, die bei der Besetzung und nachfolgendem Zerfall eines Kernniveaus ausgesendet werden, sind bezüglich ihrer Ausstrahlungsrichtung miteinander korreliert. D.h. es existiert eine Funktion, die angibt, mit welcher Wahrscheinlichkeit das zweite γ-Quant in $\vec{K}_2$ Richtung ausgesendet wird, falls das erste in $\vec{K}_1$-Richtung nachgewiesen wurde. Beschrieben wird dies durch die Winkelkorrelationsfunktion $W(\vec{K}_1,\vec{K}_2)$. Diese Funktion ist bei Abwesenheit äußerer Felder aus der Kenntnis des Kernspins der betroffenen Niveaus und den Ausstrahlungsmoden der γ-Strahlung berechenbar.
Steht der Kern unter dem Einfluß einer äußeren Störung, d.h. wirken z.B. elektrische oder magnetische Felder auf ihn ein, erhält man andere Energieeigenwerte und -vektoren gegenüber dem ungestörten Fall, die Ausstrahlungsmuster werden zeitabhängig. Damit wird auch die Winkelkorrelationsfunktion zeitabhängig, also $W(\vec{K}_1,\vec{K}_2,t)$. Dabei ist t die Zeit, die der Kern im angeregten Zustand verbringt oder der Zeitabstand zwischen der Aussendung der beiden γ-Quanten. Die Theorie dieser zeitabhängigen Winkelkorrelation ist voll entwickelt [14]

Im konkreten Fall interessiert uns das 480 keV Zwischenniveau des Ta^{181} Kerns mit folgender Zerfallskaskade[18]



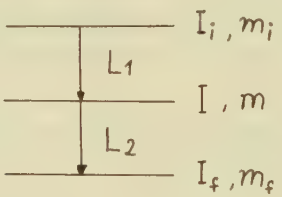
Inaktives Hafnium wird mit thermischen Neutronen bestrahlt. Das dabei angeregte Hf^{181} zerfällt nach β-Zerfall über die angereg-

ten Zustände des Ta^{181} Kerns in dessen Grundzustand. Die ausgesendeten γ-Quanten von 133 keV und 480 keV zeigen die Bevölkerung bzw. den Zerfall des Zwischenniveaus von 480 keV (T_H=10,9 nsec) an.

Die untersuchten Antiferroelektrika $PbHfO_3$ bzw. $PbZrO_3$ wurden als polykristalline Proben hergestellt, in die aktives Hf^{181} eingebaut wurde. Dabei sitzen nach dem β-Zerfall die Ta^{181} Kerne auf den Hafnium- bzw. Zirkonplätzen. Diese Kerne sind dem elektrischen Feldgradienten ihrer unterhalb der Curietemperatur nicht kubischen Gitterumgebung ausgesetzt. D.h. der Kern steht unter dem Einfluß einer äußeren Störung, der Quadrupolwechselwirkung, und die Winkelkorrelation wird zeitabhängig. Im Folgenden werden wir aus der allgemeinen Winkelkorrelationstheorie die spezielle Funktion W(θ,t) ableiten, die unseren konkreten Fall beschreibt.

W(θ,t) für statische Wechselwirkung, polykristalline Probe

Das nachfolgende Diagramm bezeichne die Kernspin- und Strahlungsmoden einer γ-γ-Kaskade



Der Operator $H_1(\vec{K}_1)$ beschreibe den Übergang vom Anfangs- zum Zwischenniveau. $\Lambda(t)$, der Zeitevolutionsoperator charakterisiere die äußere Störung, $H_2(\vec{K}_2)$ schließlich den Übergang zum Endzustand. Dann erhält man für die zeitabhängige Winkelkorrelationsfunktion:

$$W(\vec{k}_1,\vec{k}_2,t)=\sum_{m_i,m_f}|\langle m_f|H_2\Lambda(t)H_1|m_i\rangle|^2$$

wobei der allgemeinste Operator $H_2\Lambda(t)H_1$ auf die Fälle eingeschränkt wird, bei denen das erste γ-Quant in $\vec{k}_1$-Richtung, das zweite in $\vec{k}_2$-Richtung ausgesendet wird. Die gemischten Zustände legen eine Beschreibung durch Dichtematrizen nahe. Dabei legen wir die Gleichbesetzung der Unterniveaus des Ausgangszustandes zugrunde.

$$\rho_A = |m_i\rangle w_i \langle m_i| \qquad w_i=(2I+1)^{-1}$$

$$\rho(k_1)=H_1\rho_A H_1^+$$

$$\rho(k_2)=H_2\rho(\vec{k}_1)H_2^+$$

Durch Einsetzen erhält man dann

$$W(\vec{k}_1,\vec{k}_2,t)=\sum_{\substack{m_a,m_a'\\ m_b,m_b'}}\langle m_a|\rho(\vec{k}_1)|m_a'\rangle\langle m_b'|\rho(\vec{k}_2)|m_b\rangle\times$$
$$\times\langle m_b|\Lambda(t)|m_a\rangle\langle m_b'|\Lambda(t)|m_a'\rangle$$

Die beiden ersten Faktoren in dieser Summe beschreiben die Winkelkorrelierung beim reinen Zerfall, d.h. ohne äußere Felder. Die beiden letzten berücksichtigen die zeitliche Veränderung des Zwischenzustandes, beschrieben durch Λ(t).

Die inneren Produkte mit den Dichtematrizen werden nun ausgerechnet, wobei wir uns auf Richtungskorrelation, d.h. ohne Nachweis der Polarisation der γ-Quanten, beschränken. Wir erhalten

$$(W1)\qquad W(\vec{k}_1,\vec{k}_2,t)=\sum_{\substack{k_1,k_2\\ N_1,N_2}}A_{k_1}(1)A_{k_2}(2)G_{k_1k_2}^{N_1N_2}(t)\left[(2k_1+1)(2k_2+1)\right]^{-\frac{1}{2}}\times$$
$$\times Y_{k_1}^{N_1*}(\theta_1,\varphi_1)Y_{k_2}^{N_2}(\theta_2,\varphi_2)$$

Dabei werden die $\vec{k}_i$ durch die Raumwinkel θ_i, ϕ_i beschrieben. Der zeitabhängige Störungsfaktor

$$G_{k_1 k_2}^{N_1 N_2}(t) = \sum_{m_a, m_b} (-1)^{2I+m_a+m_b} [(2k_1+1)(2k_2+1)]^{\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} I & I & k_1 \\ m_a' & -m_a & N_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I & I & k_2 \\ m_b' & -m_b & N_2 \end{pmatrix} \times$$
$$\times \langle m_b | \Lambda(t) | m_a \rangle \langle m_b' | \Lambda(t) | m_a' \rangle$$

beschreibt wieder den Einfluß äußerer Felder. Ohne äußere Störung, d.h. $\Lambda(t)$ wird zur Einheitsmatrix, erhält man

$$G_{k_1 k_2}^{N_1 N_2} = \delta_{k_1 k_2} \delta_{N_1 N_2}$$

und kann damit die ungestörte Winkelkorrelation $W(\vec{k}_1, \vec{k}_2)$ beschreiben. In diesem allgemeinsten Fall einer zeitlich gestörten Richtungswinkelkorrelation setzen wir jetzt die besonderen Bedingungen unseres Experiments ein: die zeitunabhängige Quadrupolwechselwirkung und die Modifizierung, die man durch die polykristalline Probe erhält:

$$\Lambda(t) = e^{i K_Q t / \hbar}$$

$$(W2) \quad \langle m_b | \Lambda(t) | m_a \rangle = \sum_u \langle u | m_b \rangle^* e^{-(i/\hbar) E_u t} \langle u | m_a \rangle$$

Dabei ist K_Q der Hamiltonoperator der Quadrupolwechselwirkung, $E_n|n\rangle$ seine Eigenwerte bzw. -vektoren. Daraus ergibt sich der Störungsfaktor:

$$G_{k_1 k_2}^{N_1 N_2}(t) = \sum (-1)^{2I+m_a+m_b} [(2k_1+1)(2k_2+1)]^{-\frac{1}{2}} \exp[(-i/\hbar)(E_u - E_{u'})t] \times$$
$$\times \langle u | m_b \rangle^* \langle u | m_a \rangle \langle u' | m_b' \rangle^* \langle u' | m_a' \rangle \begin{pmatrix} I & I & k_1 \\ m_a' & -m_a & N_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I & I & k_2 \\ m_b' & -m_b & N_2 \end{pmatrix}$$

Wenn die Probe polykristallin ist, dann ist der Hamiltonoperator K_Q in den Mikrokristallen in verschiedenen Richtungen diagonalisiert. Diese Diagonalisierung wird durch die Winkel α, β, γ (Euler Winkel) beschrieben. Für viele Kristalle muß eine Mitteilung über alle gleich wahrscheinlichen α, β, γ Richtungen erfolgen.

Man erhält: $$\overline{G^{N_1N_2}_{k_1k_2}}(t)^{\alpha,\beta,\delta} = \frac{1}{2k+1}\sum_{N=-k}^{+k} G^{NN}_{kk}(t) = G_{kk}(t)$$

$$(W3)\quad G_{kk}(t) = \sum_{\substack{N,\\ \omega_a,\omega_b,\\ \omega_a',\omega_b'}} (-1)^{2I+\omega_a+\omega_b} \begin{pmatrix} I & I & k \\ \omega_a' & -\omega_a & N \end{pmatrix}\begin{pmatrix} I & I & k \\ \omega_b' & -\omega_b & N \end{pmatrix}\langle u|\omega_b\rangle^*\langle u|\omega_a\rangle \times$$
$$\times \langle u'|\omega_b'\rangle\langle u'|\omega_a'\rangle^* \exp[(-i/\hbar)(E_u - E_{u'})t]$$

Weil $G_{KK}(t)$ jetzt unabhängig von N_1, N_2 ist, kann man auf (W1) das Additionstheorem der Kugelfunktion verwenden und erhält mit

$$A_k = A_k(1)A_k(2)$$

$$W(\theta,t) = \sum A_k G_{kk}(t) P_k(\cos\theta)$$

Das ist die allgemeinste Richtungswinkelkorrelation bei statischer Wechselwirkung und polykristalliner Probe.
In unserem speziellen Fall, nämlich Ta^{181} mit I_i=1/2, I=5/2, I_f=7/2 und polykristalline Probe erhalten wir mit A_2=0.25

$$(W4)\quad W(\theta,t) = 1 + A_2 G_{22}(t) P_2(\cos\theta)$$

Hamiltonoperator der Quadrupolwechselwirkung

Die statische Quadrupolwechselwirkung beschreibt die Wechselwirkung des Quadrupolmoments eines Kernzustandes mit dem Feldgradienten am Kernort. Dieser Feldgradient wird durch die stationäre Ladungsverteilung einer Gitterumgebung hervorgerufen. Liege der Nullpunkt des Systems im Kernmittelpunkt, $\vec{r}_n, \vec{r}_g$ mögen die Positionen der Kern- bzw. Gitterladungen beschreiben. Dann erhält man die Quadrupolwechselwirkung aus dem allgemeinen Hamiltonoperator für die statische Wechselwirkung[15]

$$H = \sum_{\mu,\varrho} \frac{e_\mu e_\varrho}{|\vec{r}_\mu - \vec{r}_\varrho|}$$

durch Einschränkung auf $\vec{r}_n << \vec{r}_g$

wegen

$$\frac{1}{|\vec{r}_\mu - \vec{r}_\varrho|} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{r_\mu^k}{r_\varrho^{k+1}} P_k(\cos(\vec{r}_n, \vec{r}_\varrho))$$

$$P_k(\cos(\vec{r}_\mu, \vec{r}_\varrho)) = \frac{1}{2k+1} \sum_q (-1)^q Y_k^q(\theta_\mu, \varphi_\mu) Y_k^{-q}(\theta_\varrho, \varphi_\varrho)$$

folgt

$$K_Q = H = \frac{4}{5}\pi \sum_{q=-2}^{q=+2} (-1)^q T_q^{(2)} V_q^{(2)}$$

der Operator der Quadrupolwechselwirkung.

Dabei sind die Tensoroperatoren $T_q^{(2)}$ des Kernquadrupolmoments und $V_q^{(2)}$ des elektrischen Feldgradienten wie folgt definiert:

$$T_q^{(2)} = \sum_\mu e_\mu r_\mu^2 Y_2^q(\theta_\mu, \varphi_\mu)$$

$$V_q^{(2)} = \sum_\varrho \frac{e_\varrho}{r_\varrho^3} Y_2^q(\theta_\varrho, \varphi_\varrho)$$

Für die Errechnung von $G_{KK}(t)$ bei Kenntnis des Operators K_Q interessieren nun nach (W2) die Eigenwerte bzw. -vektoren dieses Operators, die man dann in (W3) einsetzt. Man erhält sie aus den Matrixelementen von K_Q bezüglich $|Im\rangle$ Darstellung des Zwischenniveaus. Man erhält mit [16]

$$\langle Im | K_Q | Im \rangle = \hbar \omega_Q (3m^2 - I(I+1))$$

$$\langle Im | K_Q | Im \pm 2 \rangle = \frac{1}{2} \omega_Q \eta [(I \mp m - 1)(I \mp m) \times (I \pm m + 1)(I \pm m + 2)]^{+\frac{1}{2}}$$

Alle anderen Matrixelemente sind Null.

Dabei repräsentiert $V_{ii} = \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x_i^2}$

die Darstellung des Feldgradienten im Hauptachsensystem. In der obigen Gleichung ist der Feldgradient durch die abgeleiteten Größen, den Asymmetrieparameter

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}}$$

und die Quadrupolwechselwirkungsfrequenz

$$\omega_q = \frac{e Q V_{zz}}{4 I(2I-1)\hbar}$$

ausgedrückt. Dabei ist Q das Quadrupolmoment des Zwischenniveaus. In unserem Experiment hat das 480 keV Zwischenniveau des Ta^{181} Kerns den Spin I=5/2. D.h. wir erhalten für K_Q in $|5/2|m\rangle$ Darstellung

$$K_Q = \hbar\omega_q \begin{pmatrix} 10 & 0 & \eta\sqrt{10} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -2 & 0 & \eta\sqrt{18} & 0 & 0 \\ \eta\sqrt{10} & 0 & -8 & 0 & \eta\sqrt{18} & 0 \\ 0 & \eta\sqrt{18} & 0 & -8 & 0 & \eta\sqrt{10} \\ 0 & & \eta\sqrt{18} & 0 & -2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \eta\sqrt{10} & 0 & 10 \end{pmatrix}$$

Daraus kann man nun Eigenwerte und -funktionen berechnen. Für $\eta=0$ (axiale Symmetrie) liest man die Lösung für die Eigenwerte direkt ab

$$E_{\pm\frac{1}{2}} = -8\hbar\omega_q$$

$$E_{\pm\frac{3}{2}} = -2\hbar\omega_q$$

$$E_{\pm\frac{5}{2}} = 10\hbar\omega_q$$

Für $\eta \neq 0$ wird K_Q diagonalisiert. Die Energien als Funktion von sind graphisch dargestellt. Dabei sind die ω_i die Übergangsfrequenzen der Quadrupolaufspaltung

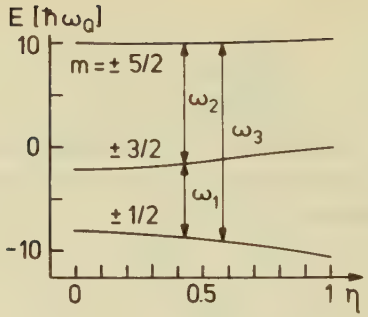


Bild W1: Eigenwerte für $I=^5/_2$ als Funktion von η

Man sieht, daß für η=0 die ω_i Vielfache von ω_1 sind und $\omega_1=6\omega_q$. In der Winkelkorrelation erhält man aus der Anpassung an die experimentellen Werte ω_1 und η , interessiert sich aber für eQV_{zz}/h. Wir geben daher den Zusammenhang für I=5/2 an

$$(W4_a) \quad \frac{eQV_{zz}}{\hbar} = \frac{1}{f(\eta)} \frac{10}{3\pi} \omega_1$$

Dabei ist $f(\eta) = \omega_1(\eta)/\omega_1(0)$, das für I=5/2 von Beraud[11] als Diagramm angegeben wird.

Fitfunktion für die Meßdaten

Die berechneten Eigenvektoren |n> und Eigenwerte E_n setzt man nun in die Gleichung (W3) ein, die die zeitabhängige Störung bei einer polykristallinen Quelle beschreibt. Man erhält durch Umformung und Ausrechnung der 3j Symbole:

$$G_{kk}(t) = G_{k0} + \sum_{\mu=1} G_{k\mu} \cos(\omega_\mu t)$$

wobei die ω_n wieder den Differenzen zwischen den Energien entsprechen und wie die σ_{Kn} Funktionen von ω_q,n sind.

Im Vorhergehenden wurde die Auswirkung eines Feldgradienten am Kernort auf die zeitabhängige Störung beschrieben. Sitzen die Kerne jedoch nicht immer genau auf einem Gitterplatz, sondern gemäß einer Gaußverteilung um diesen statistisch verteilt, ersetzt man die Frequenz ω_1, die einer Lage genau am Gitterplatz entspricht, durch eine Gaußverteilung mit der Halbwertsbreite σ. Das äußert sich in der Winkelkorrelationsfunktion durch eine Dämpfung. Mit $\delta=\sigma/\omega_1$ als relativer Breite erhält man

$$G_{kk}(t) = G_{k0} + \sum_{\mu} G_{k\mu} \cos(\omega_\mu t) \exp(-\tfrac{1}{2}\delta^2\omega_\mu^2 t^2)$$

Insgesamt erhält man aus (W4) in unserem Fall: polykristalline Probe, Spin I=5/2 und statischer Quadrupolwechselwirkung die Winkelkorrelationsfunktion:

(W5) $$W(\theta,t) = 1 + A_2 G_{22}(t) P_2(\cos\theta)$$

mit

(W6) $$G_{22}(t) = G_{20} + \sum_{\mu=1}^{3} G_{2\mu} \cos(\omega_\mu t) \exp(-\tfrac{1}{2}\delta^2\omega_\mu^2 t^2)$$

Dabei beträgt die Anisotropie A_2 = 0.25.

EXPERIMENTELLER AUFBAU

Prinzipielle Meßanordnung

Ziel des Experiments ist es, die Quadrupolwechselwirkung in $PbHfO_3$ bzw. $PbZrO_3$, d.h. die Wechselwirkung der Gitterumgebung mit einem eingebauten Ta^{181} Kern am Hf bzw. Zr Platz zu messen. Dazu bestimmt man die zeitdifferentielle Winkelkorrelation (DPAC) des 480 keV Niveaus von Ta^{181} als Funktion der Temperatur. Zum Erhalt der DPAC von Ta^{181} in $PbHfO_3$ bzw. $PbZrO_3$ wurde die slow-fast Koinzidenztechnik mit 3 Detektoren benutzt.

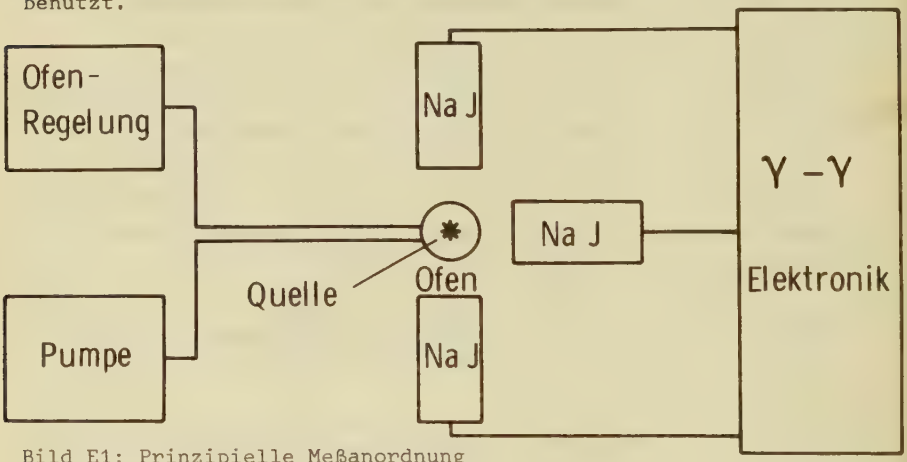


Bild E1: Prinzipielle Meßanordnung

In Bild E1 ist schematisch der Aufbau angegeben. Die aktive Probe befindet sich konzentrisch angeordnet in einem Ofen aus γ-durchlässigem Material, der sich seinerseits im Mittelpunkt des 3-Detektorsystems befindet. Zum Nachweis der von Ta^{181} ausgehenden γ-Strahlung werden NaJ Detektoren benutzt, die einen Abstand von 7 cm zur Quelle haben. Aus der auf Detektor A auffallenden Strahlung werden die Signale isoliert, die von den 133 keV Quanten herrühren und den Zeitpunkt der Bevölkerung des Zwischenniveaus anzeigen. Analog leitet die

Meßelektronik von den anderen Detektoren, die im Winkel 90^{o} bzw. 180^{o} zu Detektor A angeordnet sind, nur die 480 keV Signale weiter, die den Zerfall des Zwischenniveaus begleiten. Die Zeitabstände zwischen den Ankunftszeiten dieser γ-Quanten werden festgestellt und ihre Häufigkeit in einem Vielkanal registriert. Dabei werden Signale, die vom Zähler in 180^{o} Stellung stammen, mit Hilfe einer Routingschaltung von den Signalen des 90^{o} Detektors getrennt und in je einem Unterbereich des Vielkanals gespeichert. D.h. in einem Versuch wird gleichzeitig die DPAC von 180^{o} und 90^{o} bestimmt. Wir erhielten eine Zeitauflösung von 2 nsec.
Zur Durchführung der Temperaturmessung wurde ein Ofen mit hoher absoluter Temperaturgenauigkeit und -konstanz gebaut. Er war über Zeiten von Wochen auf 0.1 ^{o}C stabil, der absolute Temperaturwert wurde auf 0.5 ^{o}C genau bestimmt.

Probenherstellung

Polykristalline Proben von $PbHfO_3$ und $PbZrO_3$ wurden nach analogen Verfahren hergestellt. Die Ausgangsmaterialien sind HfO_2 (bzw. ZrO_2 mit 1 % HfO_2) und PbO, die zu gleichen Teilen in einer Kugelmühle etwa 1 Stunde durchmischt werden. Danach wird das Gemisch zu einer Pille gepreßt und bei 850 ^{o}C für 24 Stunden gesintert. Die Temperatur von 850 ^{o}C wurde von Forker et al. [13] als die geeigneteste herausgefunden. Bei höheren Temperaturen dampft PbO aus der Mischung und läßt unreagiertes HfO_2 zurück, das sich in der Existenz von HfO_2 Linien im Röntgenspektrum zeigt. Es wurde bei jeder Probenherstellung sichergestellt, daß nur die $PbHfO_3$ bzw. $PbZrO_3$ Röntgenreflexe auftraten.

Wir verwendeten zwei Methoden, um aktives Hf^{181} an den Hf- bzw. Zr-Platz im Gitter zu bringen. Zum einen wurde bei der Herstellung neutronenaktiviertes HfO_2 verwendet, zum anderen wurde das inaktive $PbHfO_3$ bzw. $PbZrO_3$ mit Neutronen bestrahlt. Bei der zweiten Methode traten Strahlenschäden auf, die sich in einer Abschwächung der Winkelkorrelationsfunktion manifestierten. Durch 24 Stunden heizen bei 850 °C wurden diese Schäden völlig beseitigt, die ungeschwächte Winkelkorrelation wurde wieder erhalten. Hf^{181} erhält man aus der Reaktion

Als typisches Beispiel wurden 2 mg $PbHfO_3$, in dem etwa 0.6 mg Hf^{180} enthalten sind, 6 Stunden in einem Neutronenfluß von $9 \cdot 10^{13}$ n/cm^2 bestrahlt. Man erhält dann eine typische Probe mit der Aktivität 100 µCi, das ergibt bei einem Zählerabstand von 7 cm eine Einkanalzählrate von $2 \cdot 10^5$ Counts/sec. Bei dieser Aktivität hat man ein Signal-Rausch Verhältnis von etwa 10 : 1. Die gleichen Daten für $PbZrO_3$ sind: 1 % Hf^{180} in 30 mg $PbZrO_3$ bei 24 Stunden $9 \cdot 10^{13}$ n/cm^2 ergibt eine Aktivikät von 100 µCi.

Zur radioaktiven Isolierung wurden Proben mit diesen typischen Aktivitäten in ein Röhrchen aus Duranglas eingeschmolzen, das im Ofen von einer Probenhalterung aufgenommen wurde.

Bestimmung der γ-γ-Winkelkorrelation

Prinzip der Slow-Fast Technik

Wir erhielten die zeitdifferentielle Winkelkorrelation mit Hilfe der Slow-fast-koinzidenz Technik. NaJ Zähler registrieren Ankunftszeit und Energien der von Ta^{181} ausgesendeten γ-Strahlung. Im Energie- oder Slow-Kreis werden die beiden Energien (480, 133 keV), über die die Zerfallskaskade von Ta^{181} verläuft, ausgefiltert. Im Fast-Kreis wird die Zeit,

die zwischen der Registrierung zweier γ-Quanten vergeht, festgestellt. Die Koinzidenz mit dem slow Kreis sichert, daß nur die Zeitabstände zwischen den Ankünften der 480 keV und der 133 keV γ-Quanten festgestellt werden.

Nun interessiert bei der zeitdifferentiellen Winkelkorrelation N(θ,t), d.h. über den Versuch addiert die Zahl der Kerne N, die jeweils t Sekunden im angeregten Zustand sind und danach bezüglich des ersten γ-Quants das zweite γ-Quant in θ-Richtung ausstrahlen. Durchgeführt wird dies, indem die Anzahl N der oben gemessenen Zeitabstände t in einem Vielkanalanalysator gespeichert wird. Den Winkel θ , in unserem Fall 180°, 90^{9}, erhält man aus den Stellungen der Zähler.

Das damit gemessene N(θ,t) stellt für jedes θ die Faltung der gesuchten Winkelkorrelation W(θ,t) mit der Lebensdauerkurve des Zwischenniveaus dar. Diese Faltung sitzt auf einem Untergrund, der daher rührt, daß auch γ-Quanten registriert werden, die nicht beide vom selben Kern stammen (zufällige Koinzidenz). Insgesamt mißt man:

$$N(\theta,t) = U + e^{-\frac{t}{\tau}} W(\theta,t) \qquad (E1)$$

Experimentelle Durchführung

Im Experiment fallen bei der gewählten Anordnung (siehe Bild E2) die von der Quelle ausgesendeten γ-Quanten auf die NaJ Detektoren auf. In den Photomultipliern werden dadurch Signale ausgelöst, die der γ-Energie proportional sind und den Zeitpunkt des γ-Quants bestimmen. Diese Signale sind Eingangsgrößen für den slow- bzw. fast-Kreis, die im Schaltbild gegeneinander abgegrenzt sind.

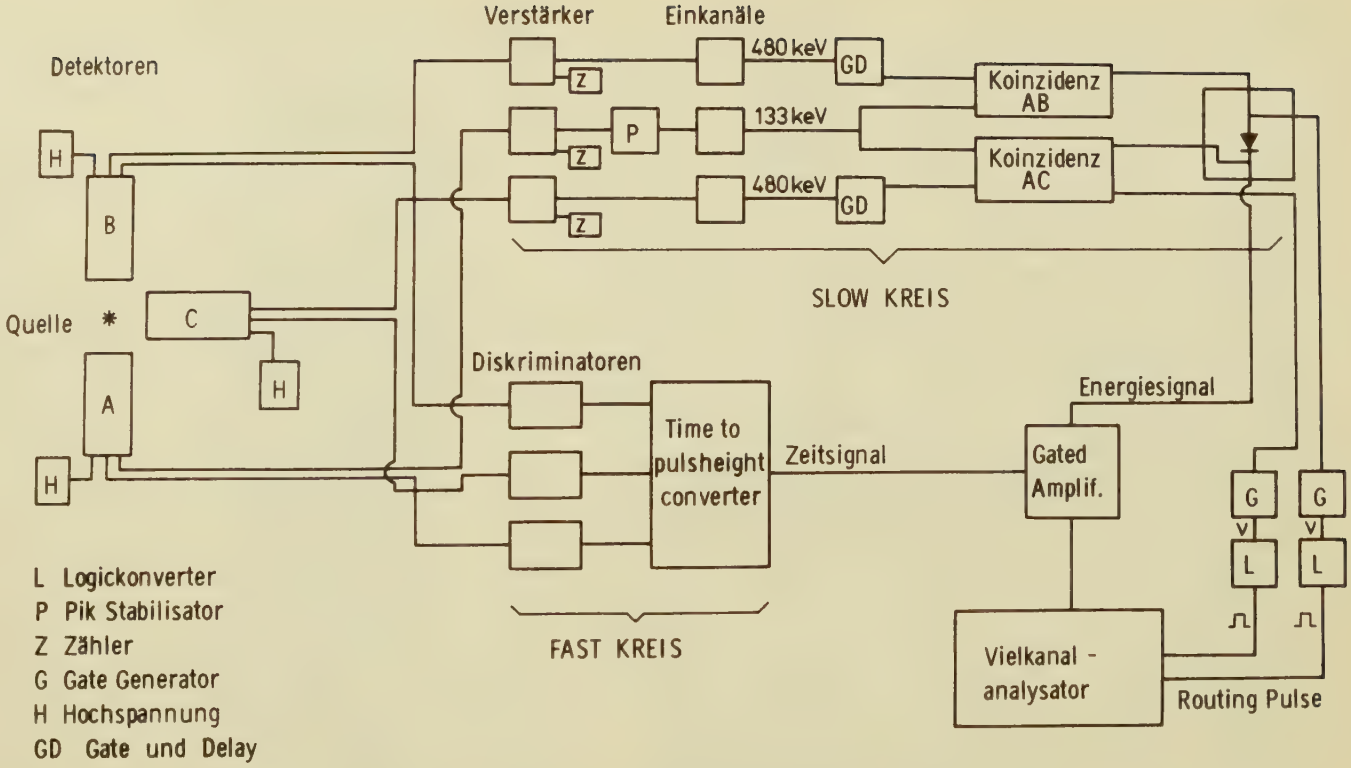


Bild E2: γ-γ Elektronik

Die Zeitsignale starten und stoppen, nach Unterdrückung der Rauschsignale durch Diskriminatoren, einen Time to puls height converter (TPC). Die Amplitude der Ausgangssignale (Rechteckpuls) des TPC ist dem Zeitabstand zwischen Start und Stop proportional. Die Signale des TPC bilden gleichzeitig die Ausgangssignale des fast-Kreises, die auf eine Koinzidenz, in unserem Fall einen Gated Amplifier gegeben werden.

Im slow-Kreis werden die Energiesignale verstärkt, und in den Einkanalanalysatoren die jeweiligen Energien herausgefiltert. Die Koinzidenzboxen AB bzw. AC verlassen die Signale, die den Ausstrahlungsrichtungen 180° bzw. 90° der γ_2-Quanten entsprechen. Diese Signale steuern einmal über eine Routing Schaltung am Vielkanal das Einzählen in den 180° bzw. 90° Bereich des Vielkanals. Außerdem sind diese Signale Eingangsgrößen für eine Oder-Schaltung, die bei Eingangssignal von AB oder AC einen Puls herausgibt, der das Ausgangssignal des slow-Kreises bildet.

Bei koinzidentem Einfall der slow und fast Signale auf den Gated Amplifier verlassen diese Signale, die der Start-Stop Zeitdifferenz proportional sind und die in den Vielkanal eingespeichert werden. Dabei bestimmt die Pulshöhe des Eingangssignals, in welchen Kanal dieser Puls eingespeichert wird. Die Routing ordnet jedem Winkel den richtigen Kanalbereich zu, so daß durch Aufsummieren N(t) für 180° bzw. 90° gemessen wird.

Die Zeiteichung wird mit einem Pulser vorgenommen. Pulse mit genau definiertem Zeitabstand starten und stoppen den TPC. Typische Werte sind 0.5 nsec/Kanal. Die Zeitauflösung wurde mit einer Na^{22} Quelle am Probenort getestet. Die gleichzeitigen Zerfallssignale dieser Quelle ergaben im Vielkanal eine Verteilung, die einer Auflösung von 2 nsec entsprach.

Temperaturmessung

Aufbau des Ofens

In einem zur Wärmeisolierung mit einer Pumpe auf $\approx 10^{-3}$Torr evakuierten Messingzylinder (Ø 80 mm) befindet sich ein Keramikstab, auf dem der eigentliche Ofen montiert ist (Bild E3). Auf diesen Stab wird ein massiver Aluminiumzylinder (Ø 10 mm), in den die Probenhalterung eingeschraubt wird, eingesteckt. Das ganze umgibt konzentrisch ein Rohr (Ø 25 mm), das über eine Bodenplatte am Stab befestigt ist. Rohr, Bodenplatte und ein abnehmbarer Deckel sind aus Aluminium, das ebenso wie der Mesingzylinder keinen Widerstand für die γ-Strahlung bietet.

Der Massivzylinder ist mit zwei Bohrungen versehen, die eine ist für die Aufnahme eines Platinmeßfühlers bestimmt, die andere nimmt den Temperaturbezugspunkt zweier Thermoelemente auf. Die Temperatur der Probe bestimmt man dann über die Temperaturmessung am Platinwiderstandsmeßfühler, der über den Zylinder und die Probenhalterung in Wärmekontakt mit einem Röhrchen aus Duranglas steht. Dieses Röhrchen (10 x 3 mm Ø außen, 1mm Ø innen) wird in die Probenhalterung eingesteckt und enthält die aktive Probe. Der Wärmekontakt zwischen Probe und Glas wird durch die Luft in dem zugeschmolzenen Röhrchen hergestellt. Meßfühler und Zylinder, sowie Probenhalterung und Glasröhrchen erhalten guten Wärmekontakt, indem man den Meßfühler und das Röhrchen vor dem Einsetzen mit Vakuumfett einreibt. Durch diese guten Wärmekontakte ergibt sich ein maximaler Temperaturunterschied von 0.4°C zwischen der Probe und dem Platinmeßfühler, dem Bezugspunkt der Temperaturmessung. Da die Absolutgenauigkeit des Platinmeßfühlers 0.1°C beträgt und der Temperaturgradient aufgrund der noch zu beschreibenden Außenregelung zu vernachlässigen ist, ist damit die absolute Genauigkeit der Probentemperatur auf 0.5°C bestimmt, wie eine Eichung am Schmelzpunkt von Indium bestätigt.

Maßstab 1 : 1

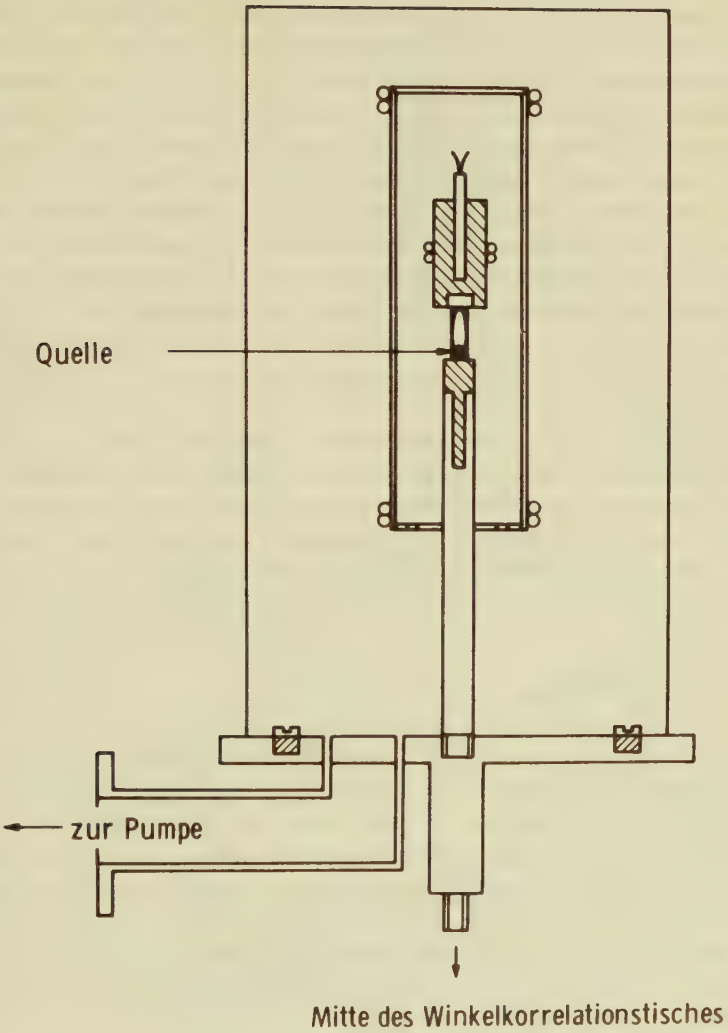


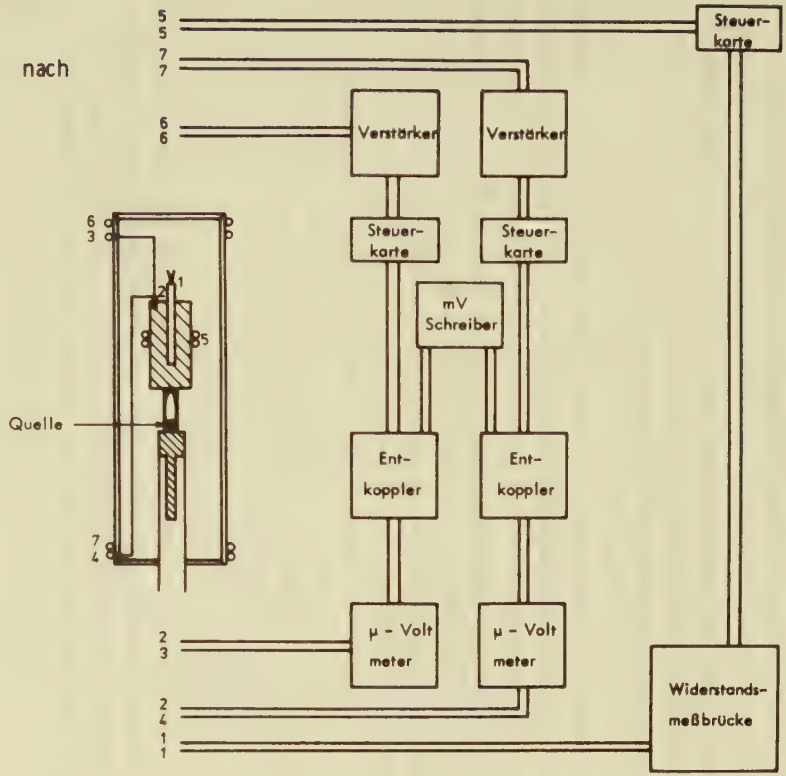
Bild E3: Ofenzelle

Für die Einstellung und Konstanthaltung der Temperatur sorgen Regelkreise, die mit Heizwicklungen um Rohr und Massivzylinder verbunden sind und deren Wärmeabgabe kontrollieren. Die beiden sogenannten äußeren Regelkreise, die mit je einer Konstantanwicklung um den oberen bzw. unteren Rand des Rohres verbunden sind, liefern den Hauptteil der Heizleistung (max 40 Watt) und sorgen dafür, daß der Temperaturgradient über den Innenraum des Rohres vernachlässigbar wird. Die Eingangsgrößen für diese beiden Kreise liefern die Thermospannungen zweier Elemente, deren Temperaturbezugspunkte sich am unteren bzw. oberen Rand des Rohres und am erwähnten Einsteckpunkt des Massivzylinders (Temperaturkontakt wiederum durch Vakuumfett) befinden.

Eine Heizwicklung um den Aluminiumzylinder schließlich ist Teil des sogenannten inneren Regelkreises, dessen Eingangsgröße die, durch den Platinmeßfühler vermittelte, Temperatur am Zylinder ist. Dieser Kreis regelt die Temperatur am Aluminiumzylinder und damit an der Probe auf einen einstellbaren Wert ein.

Prinzip der Regelung

Das Einstellen einer festen vorgegebenen Temperatur an der Probe und das gleichzeitige Eliminieren des Temperaturgradienten über das Innenrohr erreicht man durch die thermische Kopplung der drei oben erwähnten Regelkreise. Wir beschreiben hier die Funktionen der Einzelkreise und geben deren Zusammenwirken zum oben genannten Gesamtziel an. In den folgenden Abschnitten wird dann die experimentelle Realisierung dieser Funktionen an Hand eines Blockschaltbildes (Bild E4) nachvollzogen.



1 Widerstandsmeßfühler
2, 3, 4 Meßstellen von Thermoelementen
5, 6, 7 Heizwicklungen

Bild E4: Ofenregelung

Der Innenkreis sorgt für die Einstellung einer konstanten Temperatur am Massivzylinder. Er reagiert auf Temperaturschwankung mit Nachregeln der Innenheizung.

Der obere äußere Kreis erzeugt die Übereinstimmung der Temperatur am oberen Rand des Außenrohres mit der Temperatur am Massivzylinder. Analog sorgt der untere äußere Regelkreis für die Erzeugung und Aufrechterhaltung der Temperaturdifferenz Null zwischen unterem Rand des Rohres und demselben Bezugspunkt am Zylinder, der auch für den oberen Kreis einer der Vergleichspunkte ist. Damit sorgen beide Kreise zusammen dafür, daß auch die Temperaturdifferenz zwischen oberem und unterem Rand zu Null wird. Insgesamt wird damit der Temperaturgradient über das Innenrohr klein gehalten.

Nach Einschalten der Regelung stellt der innnere Regelkreis die Temperatur am Zylinder auf die Solltemperatur ein. Gleichzeitig bildet die sich verändernde Temperatur am Zylinder den Bezugspunkt für die äußeren Regelkreise. Diese suchen den Temperaturunterschied zwischen diesem Bezugspunkt und dem oberen bzw. unteren Rand des Rohres zu Null zu machen und folgen damit der momentanen Temperatur am Zylinder. Hat dessen Wert sich auf die Solltemperatur eingependelt, herrscht somit im gesamten Ofenrohr diese Solltemperatur. Die getestete Temperaturstabilität über eine Periode von mehreren Wochen beträgt $0.1^{\circ}C$.

Äußerer Regelkreis

Ziel der sogenannten äußeren Regelung ist die Kleinhaltung des Temperaturgradienten über den gesamten Bereich, in dem sich das Probenröhrchen befindet. Das ist gewährleistet, wenn es gelingt, am oberen und unteren Rand des Außenrohres

Temperaturen zu erzeugen, die sowohl untereinander als auch mit der Temperatur des Innenzylinders übereinstimmen. Die beiden dafür bestimmten Regelkreise arbeiten völlig analog (Bild E4). Thermoelemente in Wärmekontakt mit der jeweiligen Heizung am Außenrohr (oben und unten) einerseits und der Innenheizung am Aluminiumzylinder andererseits messen Thermospannungen, die sie in das zugehörige μ-Voltmeter einspeisen. Hier werden die Spannungen um den Faktor 1000 in den mV Bereich verstärkt und mit einem mV Schreiber aufgezeichnet. Gleichzeitig liegen diese verstärkten Spannungen an den Eingängen der jeweiligen Steuerkarte, die die eigentliche Regelung bewirkt. Ziel dieser Regelung ist es, Temperaturgleichheit am jeweiligen Außen- und Innenpunkt zu erhalten, d.h. die Thermospannungen zwischen diesen Punkten durch Regulierung der Außenheizungen zu Null zu machen. Diese Änderungen der Heizstärke werden durch die Reaktion der Steuerkarte auf die Eingangsspannungen hervorgerufen. Ein Differential- bzw. Integralteil auf dieser Karte reagiert auf die Kurz- und Langzeitschwankungen der Thermospannungen, die durch die Temperaturänderungen der Umgebung entstehen. Die Ausgangssignale dieser Karte steuern jeweils einen Leistungsverstärker, an den die äußere Heizwicklung angeschlossen ist. Mit dieser Anordnung wurde in einer Testmessung ein Temperaturgradient, der kleiner als $0.1^{\circ}C$ war, festgestellt.

Innerer Regelkreis

Mit Hilfe des inneren Regelkreises wird am Aluminiumzylinder eine einstellbare Temperatur erzeugt und konstant gehalten. Die Regelung erfolgt durch Messung der Abweichung von einer Solltemperatur. Entsprechend dieser Abweichung wird der Strom durch die Heizdrähte, die den Zylinder umgeben, variiert. Die Messung der Temperatur erfolgt über den temperaturabhängigen Widerstand des in den Zylinder eingebetteten Pt-Fühlers. Dieser wurde vorher bei $0^{\circ}C$ und $100^{\circ}C$ mit einem als NBS-Eichnor-

mal geltenden Widerstandsfühler (Modell 162 D von Rosemount) verglichen und damit auf eine Genauigkeit von 1/10°C geeicht. Zur Messung des momentanen, mit seiner Temperatur schwankenden Widerstandes des Pt-Fühlers wurde eine Widerstandsmeßbrücke verwendet. Diese Brücke mißt die momentane Abweichung des Widerstandsfühlers von einem eingestellten Widerstand, der damit eine Solltemperatur markiert. Proportional dieser Abweichung werden Signale gleichzeitig an einen mV Schreiber und die Steuerkarte, die die Regelung besorgt, abgegeben. Diese Steuerkarte arbeitet analog der des äußeren Kreises und macht die Abweichung von der Solltemperatur zu Null. Ihre Ausgangsspannung liegt direkt an der Heizwicklung des Zylinders.

ERGEBNISSE

Auswertungsverfahren

Für jede Temperatur erhält man N(θ,t), d.h. die Zahl N der Kerne, die t Sekunden im angeregten Zustand verbleiben und dann das γ_2 Quant in θ Richtung aussenden (siehe E1)

$$N(\theta,t) = \mathcal{U} + e^{-\frac{t}{\tau}} W(\theta,t)$$

Nimmt man für die Winkelkorrelation an (siehe (W5))

$$(A1) \quad W(\theta,t) = 1 + A_2 G_{22}(t) P_2(\cos\theta)$$

so kann man aus (A1) den Störungsfaktor $G_{22}(t)$ isolieren:

$$A_2 G_{22}(t) = \frac{2W(180°) - W(90°)}{W(180) + 2W(90°)}$$

$$A_2 G_{22}(t) = \frac{2(N(180°,t) - \mathcal{U}(180°)) - (N(90°,t) - \mathcal{U}(90°))}{(N(180°,t) - \mathcal{U}(180°)) + 2(N(90°,t) - \mathcal{U}(90°))}$$

Zur theoretischen Anpassung an diese Meßwerte wählt man bei Annahme eines Feldgradienten am Kernort (siehe (W6))

$$G_{22}(t) = \sigma_{20} + \sum_{u=1}^{3} \sigma_{2u} \cos(\omega_u t) \exp\left(-\frac{1}{2}\delta^2\omega_u^2 t^2\right)$$

Dabei sind die σ_{2i}, ω_i bekannte Funktionen von ω_1 und η , aus ω_1 folgt nach (W4a) eQV_{zz}/h, d.h. man erhält aus der Anpassung die den Feldgradienten bestimmenden Parameter als Funktion der Temperatur. Außerdem wird die Dämpfung δ und die Anisotropie A_2 bestimmt. Den Zeitmaßstab, d.h. das Verhältnis der Pulshöhe, die in den Vielkanal eingespeist wird, zum Zeitabstand erhält man durch die Zeiteichung mit bekannten Zeitabständen. In unserem Fall ≈0.5 nsec pro Kanal.

Typische Datensätze für $PbHfO_3$ und $PbZrO_3$ mit angepaßten Theoriekurven sind in den Bildern A2, A1 dargestellt.[22]

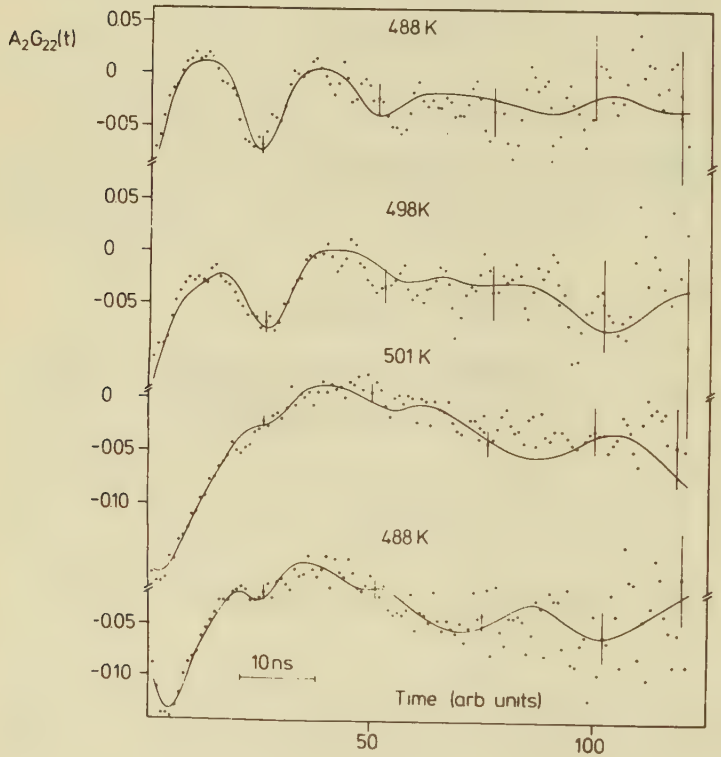
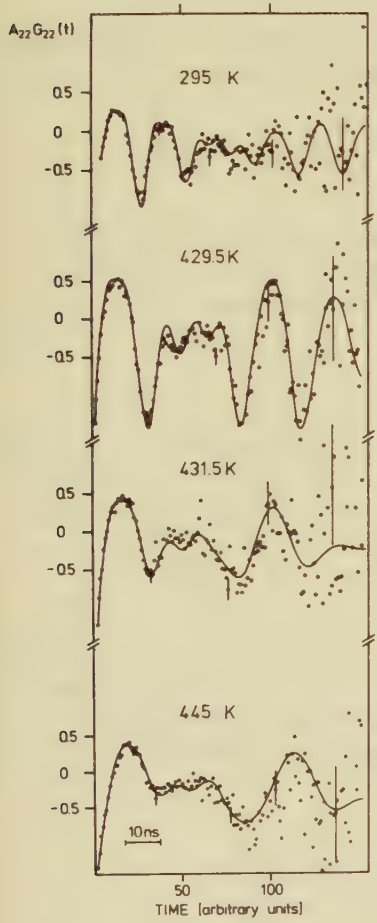


Bild A1: $PbZrO_3$, 4 Datenkurven

Nimmt man die Existenz eines zweiten Feldgradienten an, so modifiziert sich der Störungsfaktor:



$$G_{22}(t) = g^{(1)} G_{22}^{(1)}(t) + g^{(2)} G_{22}^{(2)}(t)$$

wo $g^{(1)}$, $g^{(2)}$ den Anteil der Kerne, auf die der EFG1(2) wirkt, angibt. Man erhält hier also zwei Parametersätze für die verschiedenen Feldgradienten und zusätzlich einen Gewichtsfaktor.

Zu erwähnen wäre die Methode der Anpassung dieser neun Parameter. Auf dem Sichtschirm eines Computers werden die Funktionen $\sigma_{22}^{(1)}$ und $\sigma_{22}^{(2)}$ getrennt abgebildet. Variationen der Parameter beantwortet der Computer mit einer sofortigen Darstellung der Funktionen mit den veränderten Parametern. Gleichfalls abgebildet sind die Datenpunkte des betreffenden Versuchs. Es wird dann eine gewichtete Addition der beiden Funktionen durchgeführt. Durch Variationen der Parameter erhält man die Startwerte für den least square fit.

Bild A2: $PbHfO_3$, 4 Datenkurven

$PbHfO_3$

Feldgradienten als Funktion der Temperatur

Neben einer Kontrollmessung bei Zimmertemperatur, die Übereinstimmung mit dem Ergebnis von Forker[9] erbrachte, umfaßte die eigentliche Meßreihe den Bereich von 151,1°C bis 205°C.

Die Werte der Frequenzen eQV_{zz}/h bei den gemessenen Temperaturen sind in Tabelle A1 aufgetragen. Daraus kann man mit einem Quadrupolmoment von[12]

$$Q(480\,keV) = (2.53 \pm .10)\,10^{-24}\,cm^2$$

den effektiven Feldgradienten am Kernort berechnen. Die Umrechnung für alle Gradienten in Hafnat und Zirkonat wurden mit diesem Moment durchgeführt. Der Verlauf des Feldgradienten ist in Kombination mit den Daten von Forker in Bild A3 als Funktion der Temperatur aufgetragen.

Im Bereich der ersten antiferroelektrischen Phase, d.h. von Stickstofftemperatur bis zum Übergangspunkt AFEI-AFEII bei 156,5°C lassen sich die Daten mit einem ω_1 und η, d.h. einem EFG fitten. Für zwei Temperaturen sind unsere Daten in Bild A2 abgebildet: 22°C. d.h. bei Zimmertemperatur und 156,5°C dicht unterhalb des Phasenüberganges.

Oberhalb des Phasenüberganges von 156,5°C und im gesamten Bereich der AFEII Phase lassen sich, wie man aus Bild A3 ersieht, die Daten nur bei Annahme der Existenz zweier Feldgradienten fitten. Das Gewicht der Anteile der beiden Gradienten (siehe Bild A4) wird im folgenden diskutiert. Die Asymmetrieparameter und Dämpfungen der Feldgradienten sind im gesamten AFEII Bereich etwa konstant. Man erhält

$$\eta_1 = .65 \pm .03 \qquad \delta_1 = (4 \pm 1)\%$$
$$\eta_2 = .32 \pm .05 \qquad \delta_2 = (7 \pm 3)\%$$

Feldgradient 1			T	Feldgradient 2		
$V_{zz}(10^{17}V/cm^2)$	$\frac{eQV_{zz}}{h}$(MHz)	EFG(%)	(°C)	EFG(%)	$\frac{eQV_{zz}}{h}$(MHz)	$V_{zz}(10^{17}V/cm)$
4.87	297	100	22	0		
3.82	233	100	151,5	0		
3.82	233	100	166,5	0		
3.85	235	90	157	10	175	2.87
3.80	232	80	157,5	20	172	2.82
3.85	235	80	158	20	175	2.87
3.74	228	66	158,5	34	169	2.77
3.85	235	70	159	30	175	2.87
3.71	226	55	160,5	45	168	2.75
3.64	222	53	162	47	165	2.71
3.61	210	47	165	53	164	2.69
3.46	211	51	170	49	157	2.57
3.44	210	50	172	50	156	2.56
3.13	191	47	180	53	142	2.32
3.00	183	53	190	47	137	2.25
2.62	160	51	200	49	119	1.95

Tabelle A1: Feldgradienten in $PbHfO_3$

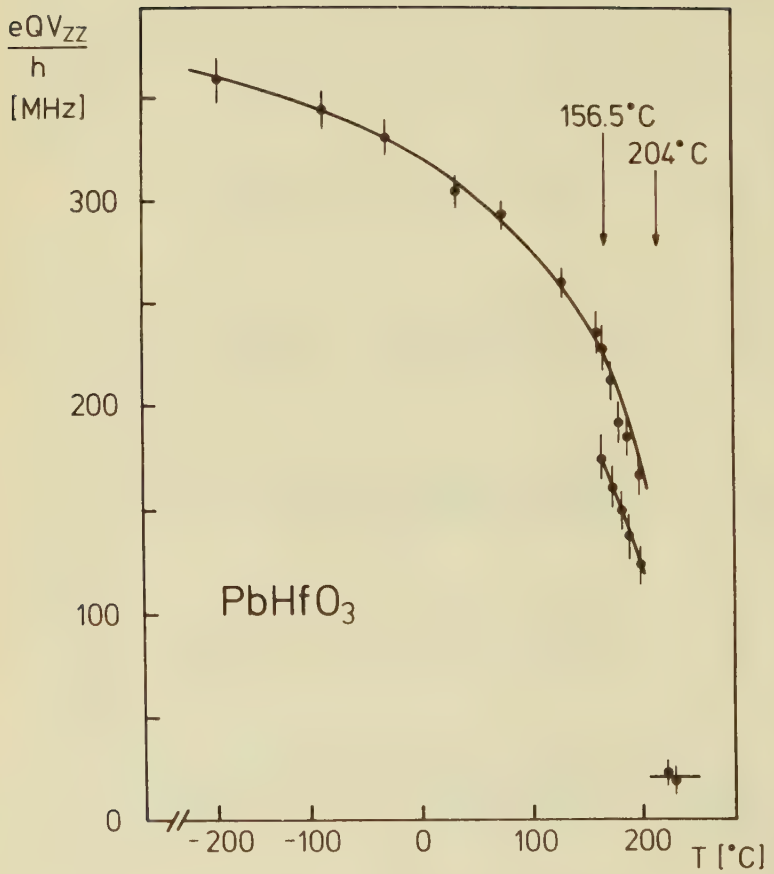


Bild A3: Quadrupolfrequenzen als Funktion der Temperatur

In Bild A2 sind mit 159°C und 171°C typische Daten aus dem Übergangsbereich zwischen den beiden antiferroelektrischen Phasen abgebildet. Dabei sind die Anteile bei 159°C für EFG1 60% und EFG2 40%. Analog ergibt EFG1 45% und EFG2 55% für 171°C.

Bei 204°C ist der Übergang zur paraelektrischen Phase. Die Frequenz beträgt (22 ± 6) MHz bei unbestimmbaren Asymmetrieparameter.

AFE I - AFE II Übergang

In Bild A4 ist der Anteil des EFG1 im Übergangsbereich aufgetragen. Unterhalb des Überganges ist er 100%, danach wächst der Anteil des zweiten Feldgradienten innerhalb eines Übergangsgebietes, das etwa 4°C über den Übergang hinausreicht, von 0 auf 50%.

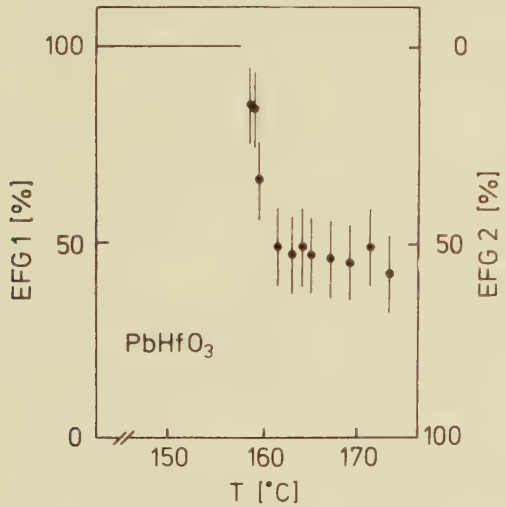


Bild A4: Phasenübergang bei 156,5 °C

Dieses 1:1 Verhältnis der beiden Feldgradienten bleibt bis zum Übergang zur paraelektrischen Phase erhalten.

AFE II-PE Übergang

Für den Übergangsbereich von 190°C bis 205°C geben wir in Tabelle A2 den Anteil der paraelektrischen Phase als Funktion der Temperatur an. Dabei besteht der antiferroelektrische Anteil aus der gleichgewichtigen Summe von EFG1 und EFG2, die Summe aus paraelektrischem und antiferroelektrischem Anteil beträgt 100%. Auf der linken Seite dieser Tabelle ist eine Serie von Messungen bei aufsteigender Temperatur mit einer Überheizung von höchstens 0.1° angegeben. Die rechte Seite gibt den PE-Anteil bei Abkühlung ohne Unterkühlung, die größer als 0.1°C ist, an. Die Anteile der PE-Phase sind in Bild A5 dargestellt.

T(°C)	Anteil-PE (%)	T(°)	Anteil-PE (%)
190	5	190	5
200	11	200	11
202	23	202	24
202,8	29	202,5	42
203	44	203,75	71
203,25	66	203	84
203,4	84	203,1	100
203,6	100		
Aufheizvorgang		Abkühlvorgang	

Tabelle A2: $PbHfO_3$, Anteil PE-Phase

In der Nähe des Curiepunktes nimmt der Anteil der paraelektrischen Phase kontinuierlich zu, um sich in einem engen Temperaturbereich von etwa einem Grad schlagartig auf 100% zu erhöhen. Der quantitative Verlauf ist aus Bild A5 abzulesen.

Beim Abkühlen aus der paraelektrischen Phase erfolgt die Abnahme des PE-Anteils bei etwas tieferen Temperaturen als nach dem Aufheizen zu erwarten wäre, d.h. man hat eine Temperaturhysterese von etwa 1/2 - 1°C.

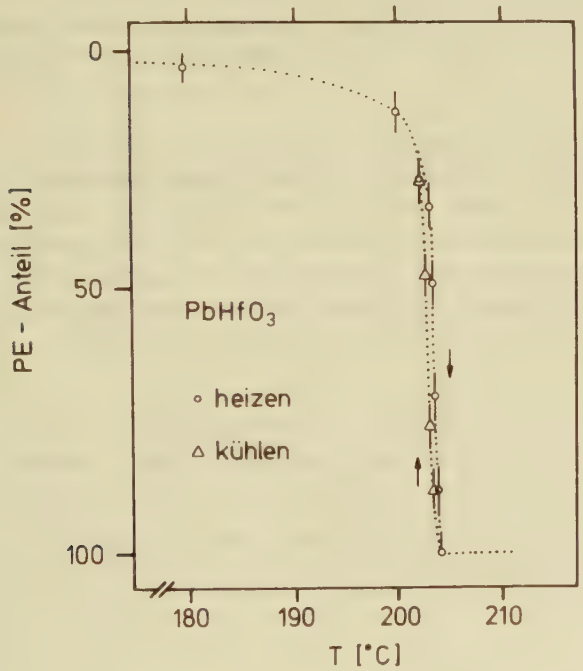


Bild A5: Temperaturhysterese am AFE II-PE Übergang

Wir erwähnen, daß wir im Rahmen der Meßgenauigkeit beim AFEI-AFEII Übergang keine Temperaturhysterese erhalten haben.

$PbZrO_3$

Feldgradient als Funktion der Temperatur

Wie im Fall $PbHfO_3$ wurde eine Kontrollmessung bei Zimmertemperatur gemacht. Das Ergebnis ist in Übereinstimmung mit Forker [13] für den Feldgradienten am Kernort:

$$|V_{zz}| = (5.70 \pm .12)10^{17} V/cm^2 \qquad \eta = (.85 \pm .02)$$

Die Meßreihe besteht aus einem Aufheizvorgang (↑) von 180°C-240°C, bei dem die Überheizung höchstens 0.1°C betrug, und einer nachfolgendem Abkühlung (↓) von 240°C auf 180°C ohne größere Unterkühlung als 0.1°C. Die Ergebnisse sind in Tabelle A3 aufgelistet.

Wieder in Kombination mit Daten von Forker erhält man für den Bereich der antiferroelektrischen Phase von Stickstofftemperatur bis etwa 190°C genau einen Feldgradienten. Abweichend von diesen Daten bestehen nach unseren Messungen oberhalb von 190°C bis etwa zum Curiepunkt zwei Feldgradienten nebeneinander, deren Anteile im folgenden diskutiert werden. In diesem Bereich liegt der kontinuierliche Übergang von der antiferroelektrischen zur ferroelektrischen Phase.

Die Frequenzen variieren von 190°C bis zum Curiepunkt in einem Bereich von 290 MHz bis 250 MHz mit einem Fehler von ≈ 40 MHz für EFG1. Der Asymmetrieparameter beträgt η = 0.79 ± 0.03 für EFG2.

Für den zweiten Feldgradienten erhält man einen Bereich von 97 MHz bis 83 MHz mit Fehler ≈ 15MHz.

T	Feldgradient 1		Feldgradient 2			
(^{o}C)	$\frac{eQV_{zz}}{h}$(MHz)	V_{zz} (10^{17}V/cm^2)	$\frac{eQV_{zz}}{h}$ (MHz)	V_{zz}(10^{17}V/cm^2)	↑ EFG 1(%)	↓ EFG 1(%)
22	348	5,70			100	
180	295	4,83			100	
190	279	4,57	92	1,51		90
100	290	4,75	96	1,57	100	79
105	275	4,51	91	1,49		61
210	260	4,26	86	1,41		43
215	270	4,42	89	1,46	90	33
219	267	4,37	88	1,44	87	
221	251	4,11	83	1,36	82	
223	279	4,57	92	1,51	66	4
225	265	4,34	87	1,42	58	
227	271	4,44	89	1,46	45	
228	262	4.29	86	1,41	22	
231	250	4.10	83	1,36	6	

Tabelle A3: $PbZrO_3$, Feldgradienten und Anteile des EFG1

Hier ist der Asymmetrieparameter $\eta = .45 \pm .07$. Für die Dämpfung erhält man $\delta = (7 \pm 3)\%$.

Beim Aufheizvorgang (↑) liegt der Curiepunkt bei 235°C. Hier tritt der Übergang von der ferroelektrischen (FE) Phase zur paraelektrischen Phase auf. In Bild A6 ist dieser Punkt durch einen vertikalen Pfeil von oben angezeigt. Man erhält als Frequenz (25 ± 10)MHz bei unbestimmbarem Asymmetrieparameter. Der Curiepunkt beim Abkühlen (↓), durch einen vertikalen Pfeil von unten markiert, liegt bei 233°C, also unterhalb des Aufheiz-Curiepunktes. D.h. man hat am Curiepunkt eine Temperaturhysterese von 2°C.

Gewichte des Feldgradienten

In den beiden letzten Spalten der Tabelle A3 sind die Anteile des EFG1, des Feldgradienten der die kontinuierliche Fortsetzung des Feldgradienten der antiferroelektrischen Phase ist. Dabei bezeichnet ↑ den Anteil dieses Feldgradienten beim Aufheizvorgang (↑), ↓ den Anteil beim Runterkühlen (↓). In Bild A6 sind diese Anteile graphisch dargestellt.
Man sieht, daß beim Aufheizvorgang etwa ab 210°C der zweite Feldgradient, der der ferroelektrischen Phase entspricht, langsam dazuwächst, bis kurz unterhalb des Curiepunktes nur noch der EFG2 an den Kernorten wirkt. Die drei oberen Datensätze aus Bild A1 bei 225°C und 228°C zeigen die Winkelkorrelationskurven bei diesem Aufheizvorgang.
Beim Abkühlen tritt der EFG1 erst bei 223°C auf, und bis zu etwa 190°C ist noch der EFG2 vorhanden. Man liest aus Bild A6 eine Temperaturhysterese von 30-40°C ab. Die untersten Daten in Bild A2 bei 215°C (↓) zeigen eine Winkelkorrelationskurve aus diesem Abkühlvorgang. Man sieht im Vergleich zu 215°C (↑) (Bild A2 oben) deutlich den Unterschied. 215°C (↑) hat einen Anteil des EFG1 von 90%, 215°C (↓) dagegen einen Anteil von 33%.

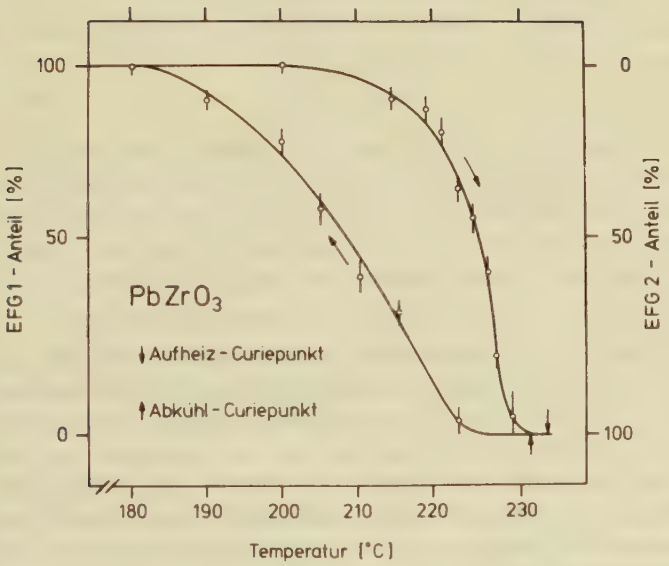


Bild A6: Temperaturhysterese unterhalb des Curiepunktes

ZUSAMMENFASSUNG UND DISKUSSION

$PbZrO_3$

Kalkulation von Gradienten bei Zimmertemperatur

Da bei dieser Temperatur die Ionenlagen bekannt sind, kann man nach der im Abschnitt über Feldgradienten beschriebenen Methode die Feldgradienten für die verschiedenen Ladungsmodelle berechnen und mit dem gemessenen Wert vergleichen.

Der gemessene Feldgradient bei Zimmertemperatur beträgt, wie oben angegeben:

$$|V_{zz}| = 5.70 \cdot 10^{17} \text{ V/cm}^2 \qquad \eta = 0.85$$

Aus den Rechungen erhält man, daß die Feldgradienten an den Kernorten aller äquivalenten Ionen bei allen Ladungsmodellen gleich sind. Das bedeutet z.B., daß der Feldgradient bei allen 4 PbA Ionen der gleiche ist. Damit genügen die Feldgradienten, die in den Tabellen dieses Abschnittes angegeben werden, um alle Feldgradienten in der Superstrukturzelle zu kennen.

Die Ergebnisse für das Ionenmodell sind in Tabelle Z1 angegeben. Daraus liest man die $|V_{zz}|$ - Komponenten für ZrA und ZrB ab, die um 10% differieren, die Asymmetrieparameter sind etwa gleich. D.h. wir erhalten im Ionenmodell im Gegensatz zum Experiment, wo nur ein Zr-Feldgradient auftritt, zwei Feldgradienten, deren $|V_{zz}|$ etwa doppelt so groß wie im Experiment ist. Auch im Asymmetrieparameter gibt es keine Übereinstimmung. Wir erwähnen die Kalkulation im Ionenmodell von Forker [9] . Dort wird nur die Elementarzelle benutzt, d.h. es kann am Zirkon nur ein Feldgradient erhalten werden. $|V_{zz}|$ stimmt mit unseren Werten von $\approx 9 \cdot 10^{17}$ V/cm^2 etwa überin, während für η der Wert 0.85 ausgerechnet wird. D.h. nach den Forker Rechnungen erhält man in der Symmetrie, im Gegensatz zu unseren Ergebnissen Über-

EFG $\left[10^{17} V/cm^2\right]$

	V_{zz}	V_{yy}	V_{xx}	η
PbA	5.12	-4.30	-.81	.68
PbB	8.68	-8.46	-.22	.94
ZrA	-9.10	6.90	2.20	.51
ZrB	-8.21	6.02	2.18	.46
O1A	110.	-56.0	-54.6	.01
O1B	113.	-57.6	-54.9	.02
O2A	68.1	-52.2	-15.8	.53
O2B	89.4	-45.8	-43.5	.03
O3A	100.	-50.5	-49.7	.01
O3B	78.0	-45.2	-32.7	.15
O4A	121.	-63.6	-57.7	.05
O4B	98.1	-52.1	-46.1	.06

Tabelle Z1: EFG-Berechnung in $PbZrO_3$, Ionenmodell

einstimmung mit dem Experiment.

Tabelle Z2 gibt die EFG-Werte im Ladungsmodell von Granowskii an. Hier erhält man zwei Zirkonwerte für $|V_{zz}|$, die etwa mit dem gemessenen übereinstimmen, während im η-Wert wieder keine Übereinstimmung erzielt wird.

Zusammenfassen kann man sagen: Sowohl das Ionen- als auch das Granowskii-Modell geben die richtige Größenordnung für den $|V_{zz}|$ Anteil, wobei die Übereinstimmung für die Granowskii Werte deutlich besser ist, was für einen deutlichen kovalenten Anteil spricht. Beide Modelle versagen in der Angabe der Symmetrie. Ungeklärt ist, warum in der Berechnung zwei Zirkongradienten bestimmt werden, während im Experiment nur einer beobachtet wird. Eine Möglichkeit wäre, daß nur die ZrA oder ZrB Plätze von Ta^{181} Ionen besetzt werden. Interessant ist weiterhin, daß

EFG $\left[10^{17} V/cm^2\right]$

	V_{zz}	V_{yy}	V_{xx}	η
PbA	2.83	-2.37	.46	.68
PbB	4.80	-4.67	.14	.94
ZrA	-5.38	4.00	1.38	.49
ZrB	-4.94	3.54	1.41	.43
O1A	59.4	-30.3	-29.1	.02
O1B	60.4	-30.9	-29.5	.02
O2A	35.8	-28.2	-7.65	.57
O2B	47.7	-24.4	-23.2	.02
O3A	53.5	-26.9	-26.5	.01
O3B	41.2	-23.9	-17.3	.16
O4A	65.3	-34.5	-30.9	.05
O4B	52.5	-27.6	-24.9	.05

Tabelle Z2: EFG-Berechnung in $PbZrO_3$, Granowskii Modell

auch bei den Pb bzw. O Ionen verschiedene Feldgradienten erhalten werden, die im $|V_{zz}|$ Wert untereinander bis zu 70% voneinander abweichen. Außerdem sagen beide Modelle aus, daß die $|V_{zz}|$ Werte von Pb, Zr die gleiche Größenordnung besitzen, während die Feldgradienten an den Sauerstoffionen etwa 10 mal größer sind. Es wäre interessant, das experimentell nachzuprüfen.

Da die eingesetzten Ionen- oder effektiven Ladungen nicht die Übereinstimmung mit dem Experiment erbringen, schlagen wir vor, die effektiven Ladungen experimentell zu bestimmen, eine Methode, die momentan aus Mangel an experimentellen Daten nicht durchführbar ist. Dabei sollen die Ladungen der Pb, Zr, O Ionen als Fitparameter in die Kalkulation eingehen. Die Werte $|V_{zz}|=5{,}70\cdot10^{17}$ V/cm^2 und $\eta=0.85$ am Zirkonplatz schränken schon den möglichen Parametersatz ein. Mit diesen möglichen Parametersätzen kann man

die Feldgradienten an anderen Kernorten voraussagen, bzw. bei Nichtübereinstimmung mit dem Experiment mögliche Parametersätze ausschließen. Als Beispiel erhält man mit den Werten Pb=1.89, Zr=3.55, O1=-1.84 O2=-1.76 am ZrA Platz die Werte

$$|V_{zz}| = 5{,}70 \cdot 10^{17} \text{ V/cm}^2 \qquad \eta = 0.85$$

Jetzt würde man mit diesen Ladungswerten die Feldgradienten an den anderen Kernorten kalkulieren und Übereinstimmung mit dem Experiment suchen.

Vergleich der Bleiperowskite von Ti, Zr, Hf.

Wir erwähnen zur Vollständigkeit γ-γ-Winkelkorrelationsmessungen bei Zimmertemperatur an $PbTiO_3$, dem dritten Bleiperowskit der IV. Nebengruppe. Wie in den anderen Perowskiten ist es gelungen, Ta^{181} an den Titanort des bei Zimmertemperatur ferroelektrischen $PbTiO_3$ einzubauen. Wir stellen in Tabelle Z3 die Ergebnisse für $PbTiO_3$ denjenigen für die anderen Bleiperowskite gegenüber. Außerdem geben wir die Gitterparameter für die tetragonale Elementarzelle an.

	Ti	Zr	Hf
a_T [Å]	3.904	4.161	4.136
c_T/a_T	1.063	.998	.991
eQV_{zz}/h [MHz]	834	348	297
$\lvert V_{zz}\rvert$ [10^{17} V/cm^2]	14.6	5.70	4.87
η	.00	.85	.80

Tabelle Z3: Ta^{181} in Bleiperowskiten

Eine weitere γ-γ-DPAC Messung an $PbTiO_3$ wurde von Haas[28] durchgeführt. Es wurde Ti^{44} in polykristallines $PbTiO_3$ eingebaut und am 2^+, 68keV, 163 nsec Zwischenniveau von Sc^{44} gemessen. Hier erhält man $|V_{zz}| = 2.20 \cdot 10^{17}$ V/cm^2, $\eta = 0$.

Man sieht, daß die Feldgradienten in den Bleiperowskiten am Ta^{181} Kernort etwa die gleiche Größenordnung haben. Wir erwähnen, daß wir glauben, daß Schäfer[27] beim Fitten des η-Parameter ein Fehler unterlaufen sein muß. Die Kurvenform seiner $\sigma_{22}(t)$ Fitkurve entspricht nicht der axialen Symmetrie $\eta=0$. Unsere Abschätzung ist dafür $\eta = 0.85 \pm 0.05$. Mit dieser Annahme haben alle Bleiperowskite für Ta^{181} etwa die gleiche Symmetrie.

Auffallend ist der Faktor von etwa 6 zwischen den $|V_{zz}|$ Werten am Sc^{44} und Ta^{181} in $PbTiO_3$. Das bedeutet, daß der für Sc noch nicht kalkulierte Wert γ_∞ etwa 1/6 des Wertes für Ta sein sollte, falls der Einbau der Ionen nicht die Gitterumgebung verändert. Für das Nachbarion Ti erhält man $\gamma_\infty = -9.00$, also etwa die richtige Grössenordnung. Von der Richtigkeit des η-Parameters für Sc sind wir nicht überzeugt, weil für das Zwischenniveau die Daten mit I=1 gefittet wurden, während andere Autoren I=2 angeben.

Temperaturhysterese am AFE-FE Übergang und am Curiepunkt

In der AFE-Phase besetzen die Ta^{181} Ionen in $PbZrO_3$ genau einen Gitterplatz, es wurde ein Feldgradient festgestellt. Mit zunehmender Temperatur erfolgt eine Gitterausdehnung, der nach Forker die Abnahme des Feldgradienten entspricht. Dabei variiert der Asymmetrieparameter im Bereich der antiferroelektrischen Phase von 0.85 bei Zimmertemperatur bis zu 0.79 bei 190°C, d.h. die Symmetrie bleibt etwa erhalten.

Beim Aufheizen der polykristallinen Probe erhält man etwa bei 210°C neben dem Feldgradienten aus der AFE-Phase einen zweiten, dessen Frequenz etwa ein Drittel, dessen Asymmetrieparameter etwa die Hälfte des Wertes für den ersten ist. D.h. ein weiterer Gitterplatz wird eingenommen. In Bild A6 kann man das Anwachsen des

Anteils dieses zweiten Gitterplatzes bis zu 100% etwa am Curiepunkt beobachten. Gleichzeitig nimmt der Anteil, mit dem der erste Gitterplatz besetzt wird, auf Null ab.

Mit den Ausführungen im Abschnitt über Ferroelektrizität nehmen wir an, daß in diesem Temperaturbereich von 20°C der vollständige Übergang von der antiferroelektrischen Phase in die ferroelektrischen Phase beobachtet wird. D.h. dem EFG1 entspricht der Gitterplatz in der AFE Modifikation, der EFG2 Platz wird in der ferroelektrischen Modifikation eingenommen. Nach den Messungen von Scott[4] existieren in diesem Bereich Kristalle nebeneinander, die je nach Pb-Gehalt in der AFE- oder FE-Phase sind. D.h. bei einer Feldgradientmessung in einem $PbZrO_3$ Einkristall sollte die Zunahme des EFG2 Anteils relativ schnell erfolgen, d.h. der AFE-FE Übergangsbereich sollte vergleichsweise klein sein und je nach dem Bleigehalt irgendwo in diesem Bereich von 20°C liegen.

Bei der Abkühlung erhält man (siehe Bild A6) bis zu 223°C nur einen Feldgradienten, d.h. die Kristalle liegen in der ferroelektrischen Phase, der dem EFG2 entspricht, vor. Der nachfolgende Umwandlungsbereich in die antiferroelektrische Phase beträgt etwa 40°C. Ab 180°C hat man nur noch den antiferroelektrischen Feldgradienten EFG 1 vorliegen. Diesen weiten Bereich erhält man wieder aus den verschiedenen Umwandlungstemperaturen der Einzelkristallite.

Weiterhin ersieht man aus Bild A6, daß die Temperaturhysterese für die ferroelektrische Phase bei einer polykristallinen Probe etwa 40°C beträgt. Bei Einzelkristallen sollte sie nach Scott je nach Bleigehalt 5°±2°C oder 15°±2°C betragen.
Abschließend erwähnen wir, daß wir auch am Curiepunkt eine thermische Hysterese von 2°C festgestellt haben. Also haben wir in diesem Fall auch einen Übergang 1. Ordnung, aber die Übergangstemperatur ist nicht in gleichem Maße wie beim AFE-FE Übergang vom Bleigehalt der Einzelkristallite abhängig.

$PbHfO_3$

Zwei Gitterplätze in der AFE II Phase, Verhalten am Curiepunkt

Die Veränderung der $|V_{zz}|$ Komponente des Feldgradienten in $PbHfO_3$ am Hf Platz ist durch die Temperaturabhängigkeit der Quadrupolfrequenz, die in Bild A3 dargestellt ist, qualitativ wiedergegeben. Das bedeutet, daß die Ta^{181} Kerne von Stickstofftemperatur bis 156°C einem einzigen Feldgradienten ausgesetzt sind, d.h. einen einzigen Gitterplatz einnehmen. Die Abnahme des EFG mit zunehmender Temperatur kann durch eine temperaturabhängige Volumenausdehnung der Gitterzelle gut beschrieben werden.

Oberhalb des AFE I - AFE II Überganges bei 156,5°C treten zwei Feldgradienten auf. Wie man aus Bild A3 ersieht, bildet der Feldgradient mit der höheren Frequenz die kontinuierliche Fortsetzung in Symmetrie und Frequenz des Gradienten unterhalb dieses Überganges. Neben diesem EFG1 tritt ein zweiter Gradient auf, dessen $|V_{zz}|$ etwa drei Viertel und dessen η die Hälfte des Wertes beträgt, den man für EFG1 mißt. Wie in Bild A4 dargestellt, wächst der Anteil dieses zweiten Gradienten von 156,5°C innerhalb von 4°C von 0 auf 50%. Dieses 1:1 Verhältnis bleibt bis zum Curiepunkt erhalten.
Insgesamt bedeutet das, daß nach diesem Phasenübergang die Ta- und damit die Hf Ionen gleichberechtigt auf zwei verschiedenen Gitterplätzen sitzen. Es könnte nun eine Umwandlung von einer Superstrukturzelle in eine andere, die zwei Hf Gradienten hervorruft, stattgefunden haben. Die andere Möglichkeit wäre, daß zwei verschiedene Phasen nebeneinander koexistieren, d.h. eine gemischte Phase bilden wie im $PbZrO_3$ Fall. Auffallend ist, daß der eine Feldgradient den Gradienten der tieferen Phase kontinuierlich fortsetzt. Das könnte für die zweite Möglichkeit sprechen. Es wäre interessant, in diesem Bereich die Ionenlagen auszumessen.

Die Tatsache, daß die Besetzung des zweiten Platzes nicht schlagartig erfolgt, kann damit zu erklären sein, daß die Übergangstemperatur von Kristall zu Kristall verschieden ist. Eine andere Erklärung wäre, daß die Aktivierungsenergie zur Umwandlung in einem Kristall lokal verschieden ist und sich damit der Übergang in einem einzigen Kristall über $4^{\circ}C$ erstreckt. Hier würden Messungen an Einkristallen Aufschluß erbringen, z.B. würde ein scharfer Übergang die zweite Erklärung ausschließen.

Wir erwähnen, daß wir am AFE I - AFE II Übergang keine Temperaturhysterese beobachten konnte, im Gegensatz zu Shirane [5], die eine große Hysterese in der Dielektrizitätskonstanten feststellten. Allerdings bestehen zwischen den Zeiten, in denen die Temperaturintervalle durchlaufen werden, beträchtliche Unterschiede. Für die Dielektrizitätsmessungen benutzt man Heiz- und Kühlraten von $1^{\circ}C/min$. Eine Winkelkorrelationsmessung für eine einzige Temperatur, die wir auf $0.1^{\circ}C$ stabil hielten, dauert jedoch ungefähr drei Tage.

Dagegen kann man am Curiepunkt eine Temperaturhysterese von etwa $0.5\text{-}1^{\circ}C$ feststellen (siehe Bild A5). D.h. man hat wie bei allen bisher gemessenen Perowskiten einen Phasenübergang 1. Ordnung. Da die Hystereseschleife in etwa 1-2 Wochen durchfahren wurde, bedeutet das, daß über diesen Zeitbereich die Aktivierungsenergie, die zur Umwandlung benötigt wird, von den thermischen Fluktuationen nicht aufgebracht wird.

LITERATURVERZEICHNIS

1) R.M. Sternheimer: Phys. Rev. 146 (1966) 140
2) L. Landau and E. Lifschitz: Statistical Physics, Pergamon 1958
3) C. Kittel: Introduction to Solid State Physics, Wiley and Sons, 1971
4) B.A. Scott and G. Burnes: Journ. of Am. Cer. Soc. 55 (1972) 331
5) G. Shirane and R. Pepinsky: Phys. Rev. 91 (1953) 812
6) H.D. Megaw: Acta crystallog. 5 (1953) 739
7) P. Vousden: Acta crystallogr. 4 (1951) 545
8) V.G. Granowskii: Sov. Phys. cryst. Vol. 7, No. 4 (1963) 484
9) M. Forker, A. Hammesfahr, A. Lopez-Garcia and B. Wolbeck: Phys. Rev. B7 (1973) 1039
10) F. Jona, G. Shirane, F. Mazzi and R. Pepinsky: Phys. Rev. 105 (1957) 849
11) R. Beraud, I. Berkes, J. Daniere, G. Marest and R. Rougny: Nucl. Instr. and Meth. 69 (1969) 41
12) R. Stetson and L. Grodzins: Nucl. Data Table 32 (1965)
13) M. Forker und A. Hammesfahr: Z. f. Physik 255 (1972) 196
14) H. Frauenfelder and R.M. Steffen: α-, β-, γ-Ray Spectroscopy, ed. K. Siegbahn, North Holland,1966
15) E. Matthias, W. Schneider, and R.M. Steffen: Phys. Rev. 125 (1962) 261
16) E. Matthias, W. Schneider and R.M. Steffen: Arkiv för Fysik 24 (1963) 97
17) C.A. Sholl: Proc. Phys. Soc. 87 (1966) 897
18) C.M. Lederer, J.M. Hollander, I. Perlman: Table of Isotopes, Wiley and Sons, New York, 1968
19) F.D. Feiock, W.R. Johnson: Phys. Rev. 187 (1969) 39
20) R.W.G. Wyckoff: Crystal Structures, Interscience Publisher, New York, 1967
21) Proc. 2nd Int. Meeting Ferroelectricity, J. Phys. Soc. Japan, Suppl. 28 (1970)
22) H. v.Einsiedel and S.S. Rosenblum: Int. Conf. on Hyperfine Interactions p. 232, Uppsala, 1974

23) L. Goulpeau, S. Lemontagner and P. Limou: Compt. Rend. 259 (1964) 1095
24) B.V. Nekrasov: Zh. obshchei Khimii 16 (1946) 1797
25) G.A. Smolenskii: Zh tekhn. fiz. 22, 12 (1958) 1436
26) R.M. Cotts and W.D. Knight: Phys. Rev. 96 (1954) 1285
27) G. Schäfer, P. Herzog and B. Wolbeck: Z. Physik 257 (1972) 336
28) M.R. Haas, J.C. Glass: Phys. Rev. 4B (1971) 147
29) V.J. Tennery: J. Electrochem. Soc. 112 (1965) 1117
30) F.W. de Wette and G.E. Schacher: Phys. Rev. A137 (1965) 92
31) J.C. Slater: Phys. Rev. 78 (1950) 748

Die Durchführung der Arbeit erfolgte am Institut für Atom- und Festkörperphysik.

Herrn Prof. Dr. E. Matthias danke ich für viele nützliche Hinweise und hilfreiche Diskussionen. Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. Stephen S. Rosenblum für seine Mitarbeit während des Aufbaus und der Durchführung des Experiments.

Hildebrand Graf v. Einsiedel

Lebenslauf

13.9.40	In Wolkenburg/Sachsen geboren
46/59	Schulbesuch
ab 46	Minden/Westf.
ab 50	Berlin
59	Abitur im neusprachlichen Zug des Berliner Goethe-Gymnasiums
59/68	Physikstudium
59/62	FU Berlin
63	Uni München
64/68	Uni Marburg
62	Vordiplom FU Berlin
68	Diplom in theoretischer Physik, Uni Marburg
68/69	als Mitglied des "Quickborner Teams, Gesellschaft für Planung und Organisation" delegiert an Institut für Kybernetik, PH Berlin
Ab 69	Assistent am Institut für Atom- und Festkörperphysik